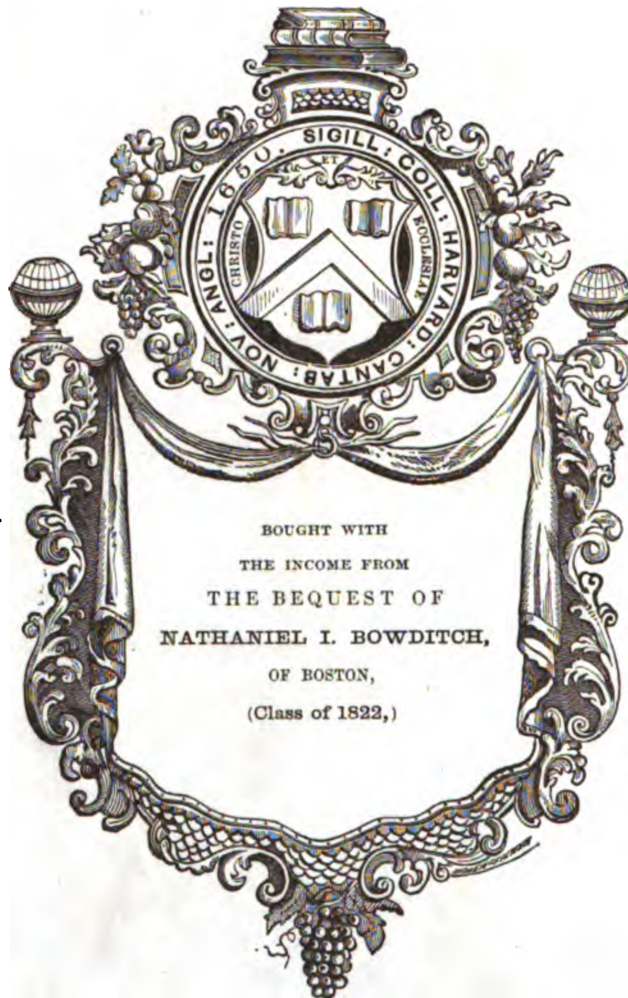
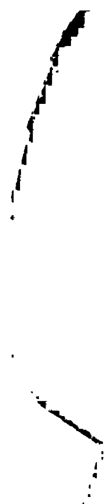

WIDENER LIBRARY
HX GFMH Y


SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO
ET
ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)



Jahrbuch der Elektrochemie.

Begründet und bis 1901 herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst und **Prof. Dr. W. Borchers.**

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1902.

Unter Mitwirkung der Herren Dr. P. Askenasy-Nürnberg, Professor Dr. W. Borchers-Aachen, Professor Dr. K. Elbs-Giessen, Dr. F. Harms-Würzburg, Privatdocent Ingenieur F. von Kügelgen-Holcomb Rock (Amerika), Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Dr. O. Sackur-Berlin.

herausgegeben

von

Dr. Heinrich Danneel,

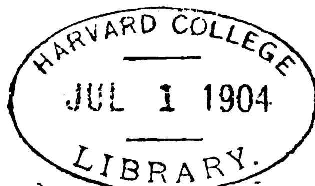
Privatdocent der physikalischen Chemie und der Elektrochemie an der Technischen Hochschule.

IX. Jahrgang.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1904.



Vorwort.

Der 9. Jahrgang des Jahrbuches der Elektrochemie ist leider wiederum infolge verschiedener störender Umstände erheblich verspätet erschienen. Es ist deshalb für den nächsten Jahrgang eine Einteilung getroffen worden, daß derselbe, falls nicht wieder eine vis major hindernd dazwischen tritt, im August 1904 erscheinen kann.

Die bisher an verschiedenen Stellen des Jahrbuches besprochenen Arbeiten über Katalyse und Kontaktchemie besonders Schwefelsäurekonzentration sind in vorliegendem Bande zu zwei besonderen Unterkapiteln vereinigt worden; Herr Dr. O. Sacken hat in dankenswertem Entgegenkommen diese Arbeit übernommen.

H. Danneel.

Inhaltsverzeichnis.

I.

Wissenschaftlicher Teil.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Mitarbeiterverzeichnis.

Die Seiten	sind bearbeitet von:
1—102	**Dr. H. Danneel**-Breslau.
102—116	**Dr. O. Sackur**-Berlin.
116—119	**Dr. F. Harms**-Würzburg.
119—224	**Dr. H. Danneel**-Breslau.
224—240	**Dr. F. Harms**-Würzburg.
240—312	**Dr. H. Danneel**-Breslau.
312—322	**Dr. M. Mugdan**-Nürnberg.
322—386	**Dr. H. Danneel**-Breslau.
386—408	**Dr. F. Harms**-Würzburg.
411—440	**Dr. M. Mugdan**-Nürnberg.
440—498	**Dr. P. Askenasy**-Nürnberg.
498—509	**Dr. O. Sackur**-Berlin.
509—581	**Ing. F. von Kügelgen**-Holcomb Rock (Amerika).
581—629	**Prof. Dr. K. Elbs**-Gießen.
629—653	**Dr. P. Askenasy**-Nürnberg.
653—667	**Geh. Rat Prof. Dr. W. Borchers**-Aachen.
667—678	**Dr. P. Askenasy**-Nürnberg.

I.

Wissenschaftlicher Teil.

Allgemeines.

Unterricht.

Laboratoriumsbeschreibungen. — An der Technischen Hochschule zu Aachen ist ein neues Institut für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie, das erste seiner Art, gebaut, und im Februar 1903 eingeweiht worden. Eine kurze Beschreibung des Institutes findet sich in der von der Technischen Hochschule in Aachen für die Düsseldorfer Ausstellung verfaßten Denkschrift und in einem Bericht über die Düsseldorfer Ausstellung[1] für die Zeitschrift für Elektrochemie, eine eingehendere Beschreibung mit zahlreichen Abbildungen in der vom Direktor des Institutes, W. Borchers, verfaßten Broschüre: Das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie in Aachen.[2] Die Einrichtung ist natürlich vorzugsweise auf den Hauptzweck des Institutes, Unterricht in der Metallhüttenkunde, zugeschnitten, doch ist auch für Gelegenheit und für Apparate zu elektro-chemischen und physikalisch-chemischen Versuchen gesorgt, da die physikalisch-chemische Seite der Metallhüttenkunde in dem neuen Institut ganz besonders gepflegt werden soll. Die Kraft wird vom städtischen Elektrizitätswerk, an das einige elektrische Maschinen (25pferdiger Motor) angeschlossen sind, hauptsächlich aber von einer eigenen Kraftgasanlage mit 60pferdigem Gasmotor und 2 Dynamos zu je 55 Pferden (65 resp. 110 Volt) geliefert. Eine Akkumulatorenbatterie von 36 Zellen, die im allgemeinen ihren festen Platz haben, sich aber auch einzeln leicht transportieren lassen, sorgt für den kleineren Bedarf an Elektrizität.

W. Loeb und E. Rimbach beschreiben das Laboratorium für physikalische Chemie in Bonn.[3] Mit Strom (5400 Volt Wechselstrom) wird das Laboratorium von dem Elektrizitätswerk Berggeist bei Bonn versorgt. Der Strom speist einen zehnpferdigen Elektromotor, der eine Dynamomaschine von 120 Volt bei 50 Ampere treibt. Eine

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 738.
2) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 446—448.

Akkumulatorenbatterie von 60 Zellen dient hauptsächlich zu Vorlesungszwecken, eine kleinere von 14 Zellen zu je 54 Amperestunden für die kleineren Strombedürfnisse. Verff. beschreiben den Studiengang in dem Bonner Laboratorium.

Über die Beschreibung des elektrochemischen Laboratoriums an der Universität Philadelphia von F. Smith[1] ist bereits im vorigen Jahrbuch[2] nach einer Veröffentlichung desselben Verfassers an anderem Orte berichtet worden.

E. Walker[3] beschreibt das elektrochemische Laboratorium in Owens College in Manchester und gibt dazu eine Abbildung des dort aufgestellten Moissanschen Ofens.

Das Institut für angewandte Chemie an der Universität Paris, dessen Direktoren Moissan und Chabrier sind, wird von H. Muraour und L. Löbel[4] an der Hand von Abbildungen beschrieben.

Vom elektroanalytischen Laboratorium im elektrochemischen Institut von Nancy[5] gibt G. Arth eine illustrierte Beschreibung.

Unterricht. — Was den Unterrichtsgang in der Elektrochemie anlangt, so haben in England und Amerika sehr ernste Diskussionen über den Unterricht in diesen beiden Ländern stattgefunden und es sind Vergleiche mit dem deutschen Unterricht angestellt worden. Wir können die zahlreichen Abhandlungen, die über dieses Thema erschienen sind, nicht im einzelnen aufführen; sie beziehen sich meistens auf die technische Ausbildung. Es sei nur auf einen Artikel von J. W. Richards „An university course in electrochemistry" hingewiesen.[6]

Auch auf die den deutschen Unterricht behandelnden Artikel müssen wir uns das Eingehen versagen. Es handelt sich in denselben im allgemeinen um die Ausbildung der Chemiker, weniger der Elektrochemiker, und vielfach um die Frage, inwieweit die physikalische Chemie für den Chemiker notwendig ist. Es ist dies wohl nur eine Tagesfrage, denn sie beantwortet sich mit der Zeit von selbst; daß sich das Richtige Bahn bricht, kann hier, wie auch sonst überall, durch den Unverstand der Menschen wohl eine Zeitlang verschoben, aber niemals verhindert werden. Für Elektrochemiker er-

---

1) Electrom. and Metallurg. **2**. 126—136.
2) **8**. 3.
3) Engin. and Min. Journ. **74**. 644.
4) Rev. géner. de chim. pur. et appl. **5**. 379—384.
5) Éclair. électr. **30**. 361—364.
6) Transact. of Amer. chem. Soc. **1**. 41—52.

gibt sich die Beantwortung von selbst, denn jeder Elektrochemiker, der sein Fach nicht nur als mechanische Probierkunst betreiben will, weiß, daß er ohne physikalische Chemie schlechterdings nichts anfangen kann. Ref. kann sich aber nicht versagen, die Vorträge von drei ausländischen Forschern zu erwähnen, die die Ausbildung der Chemiker betreffen, und sich hauptsächlich mit der physikalischen Chemie, diesem Kind deutscher Arbeit befassen, nämlich die Vorträge: Die chemische Ausbildung von H. Goldschmidt[1] in Norwegen, Rumor in casa von E. Cohen[2] in Holland und Über die neuere Entwicklung der Chemie von R. Wegscheider[3] in Österreich. Abegg sagt[4] über die drei Vorträge folgendes:

„Die drei Chemiker, welche in den genannten Reden ihr Lehrprogramm bekennen, dürften auch bei uns aufmerksames Gehör finden, denn sie sind uns als Vertreter einer wissenschaftlichen Richtung bekannt, die bei uns zu Lande nur ausnahmsweise als wirkliche Chemie anerkannt wird. Mit großer Nachdrücklichkeit wird in diesen Vorträgen betont, daß heutzutage die Ausbildung des Chemikers für Praxis und Wissenschaft eine gründliche Kenntnis auch der physikalischen Chemie verlangt, und daß diese Seite der Wissenschaft nicht früh genug gelehrt werden kann, da sich noch immer eine gründliche theoretische Ausbildung als die Vorschule auch des Praktikers bewährt hat. Goldschmidt beruft sich auf das Beispiel seiner berühmten Amtsvorgänger und Kollegen Guldberg und Waage, Cohen auf seinen großen Landsmann van't Hoff, um die hohe Bedeutung der physikalischen Chemie für die Entwicklung chemischer Wissenschaft darzutun, und letzterer schildert an der Hand der in Deutschland mit und gegen Cl. Winkler geführten Diskussionen, was bei uns für die physikalische Chemie erreicht ist und wie nötig es sei, daß überall auch der Lehrer der physikalischen Chemie einen maßgebenden Einfluß auf den Bildungsgang des jungen Chemikers ausübe, wofür die Rechte eines deutschen Extraordinarius nicht ausreichend seien. Wegscheider führt an einigen Beispielen, wie den Begriffen von Säuren und Basen, den großen Nutzen der modernen physikalisch-chemischen Anschauungsweise vor Augen und hebt ihren Wert für die Ökonomie des Denkens in der wissenschaftlichen Chemie hervor, sowie schließlich, daß erst die physikalische Chemie die Mittel

1) Antrittsvorlesung; erschienen im teknisk ugeblad.
2) Verlag von Breijer, Utrecht.
3) Österr. Chem. Zeitung. Nr. 21. 1902.
4) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 907.

verspricht, in rationeller Weise, und nicht durch planloses Probieren, die technischen Probleme der Chemie erfolgreich anzugreifen."

Vorlesungsversuche. — Wir beschrieben im Jahrbuch **6**. 35 einen osmotischen Versuch von Brown, der statt der mit Wasser getränkten Membran, wie sie Nernst in seinem bekannten Versuch anwendet[1], eine Flüssigkeitsschicht ohne Membran benutzt, die sich in der Mitte zwischen den Flüssigkeiten von verschiedenem osmotischen Druck infolge der verschiedenen spezifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten hält. Der Brownsche Versuch eignet sich nun deshalb nicht sehr gut zur Demonstration, weil er längere Zeit in Anspruch nimmt, um eine sichtbare Wirkung hervorzubringen. Diesem Übelstand hat nun A. Schweitzer in einer Abänderung abgeholfen (Ein neuer Vorlesungsversuch zur Demonstration des osmotischen Druckes[2]), indem er in sinnreicher Weise die Bildung einer ganz dünnen trennenden Flüssigkeitsschicht ermöglicht (Fig. 1). Das Gefäß *A* (7 cm Durchmesser und 10 cm hoch) steht einerseits mittels der dickwandigen Röhre *C* (3 mm weit und 30 bis 40 cm lang) mit dem Gefäß *B* (7 cm Durchmesser, 6 cm hoch) in Verbindung, andererseits mit der Heberflasche *F*. *B* läßt sich nach oben durch einen Hahn verschließen. Der Apparat wird zu dem Versuch folgendermaßen vorbereitet. Man füllt *A* ganz und *F* etwa zur Hälfte mit einer konzentrierten $CaNO_3$-Lösung in mit Phenol gesättigtem Wasser. Darauf schichtet man 5 ccm mit Wasser gesättigtes Phenol und füllt mit Phenol gesättigtes Wasser nach, so daß das Gefäß *B* fast voll ist. Schließlich gießt man darüber noch eine dünne Schicht farbigen Öles. Man stellt nun die Flasche *F* so ein, daß die Ölschicht *o* etwas in die Hahnröhre, z. B. bis *b* reicht, die Phenolschicht *p* etwas in die Kapillare *C* hinein-

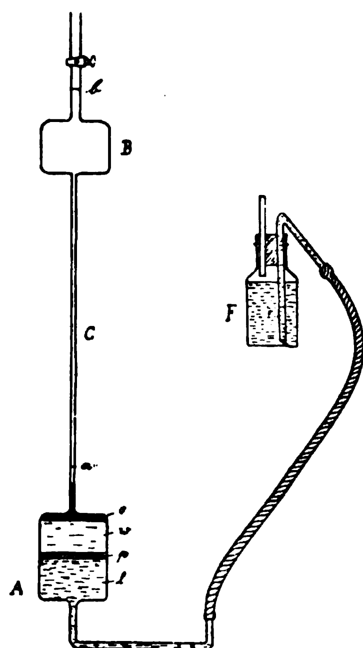


Fig. 1.

1) Nernst, Theor. Chem. **1900**. 133.

2) Zeitschr. physik. chem. Unterr. **14**. 222—224.

ragt, z. B. bis *a*. Der Apparat kann so längere Zeit versuchsfertig aufbewahrt werden. Für den Versuch markiert man die Stellen *a* und *b*, öffnet den Hahn und senkt die Flasche *F*. Letztere saugt $CaNO_3$-Lösung ab, bis die Phenolschicht *p* etwa in der Mitte von *A* liegt. Diese Stellung zeigt die Figur 1. Nun wirkt das Phenol als Diaphragma, die $CaNO_3$-freie wässerige Phenollösung wird in die $CaNO_3$ enthaltende osmotisch hineingesaugt. Die Phenolschicht *p* darf nicht zu dünn sein, da sie sonst auch beim vorsichtigsten Senken von *F* leicht zerreißt, sie muß mindestens 1,5 mm stark sein. Nach wenigen Minuten hebt man *F* wieder, bis die Ölschicht *o* wieder bis zur Marke *b* steht, und man wird sehen, daß die Phenolschicht um mehrere Zentimeter über der Marke *a* steht. In 5 Minuten kann man bis zu 40 cm Höhendifferenzen erhalten.

Der Salzsäure-Elektrolysator für Vorlesungszwecke, den E. Ruff beschreibt[1], soll die Fehler des bekannten Hofmannschen Apparates vermeiden. Bei letzterem bekommt man wegen der großen Löslichkeit des Chlors in wässerigen Salzlösungen erst nach geraumer Zeit gleiche Mengen von H_2 und Cl_2, und dies auch nur dann, wenn während des ganzen Versuches der Druck der Gase konstant gehalten wird, weil sich mit verändertem Druck auch die Löslichkeit des Chlors erheblich ändert. Verf. schlägt deshalb vor, das von Lothar Meyer angegebene Prinzip zu benutzen, nämlich die Elektroden von dem Gassammelraum getrennt zu halten. Fig. 2 zeigt die Anordnung. In die Schenkel einer H-Röhre, der eigentlichen Elektrolysierzelle, ragen von unten die Kohlenelektroden, oben sind die Schenkel mit den Öffnungen der Schenkel eines U-Rohres verbunden. Das U-Rohr steht wiederum mit einem Flüssigkeitsheber-Reservoir in Verbindung. Die H-Röhre füllt man mit einem Gemisch von 20 ccm rauchender Salzsäure und 20 ccm Wasser, bis die Kohlenelektroden eben bedeckt sind. Niveaubirne und U-Rohr werden mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt. Elektrolysiert man mit 6 bis 8 Volt und schließt die Hähne oben gleichzeitig, so wird durch die an beiden

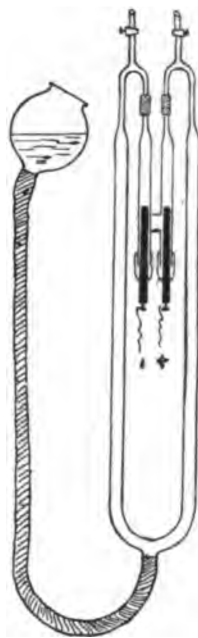


Fig. 2.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32. 360—361.

Seiten in gleichem Volumen entwickelten Gase die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des U-Rohres in gleicher Geschwindigkeit zurückgedrängt.

Einen ganz ähnlichen Apparat zu demselben Zweck beschreiben G. Magnanini und A. Venturi (Schulvoltameter für die Elektrolyse der Salzsäure). Statt der Glasverbindung mit Hähnen zwischen H- und U-Rohr ist eine einfache Gummischlauchverbindung angebracht.[1] Als Sperrflüssigkeit dient statt der Kochsalzlösung Quecksilber.

Eine Reihe hübscher Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen haben A. A. Noyes und G. V. Sammet für einen Vortrag vor der Northeastern Section der American Chem. Soc. und der Soc. of Arts of the Mass. Instit. of Technol. ausgearbeitet und später veröffentlicht.[2] Die Versuche sind, wenn man sich nach den sehr sorgfältig ausgearbeiteten und im einzelnen wiedergegebenen Vorschriften richtet, sehr bequem und leicht vorzubereiten und vorzuführen. Wegen der Einzelvorschriften müssen wir auf das Original verweisen. Die Versuche sind in mehrere Gruppen eingeteilt: A. Katalyse durch Überträger, d. h. solche Substanzen, von denen nachgewiesen ist, daß sie mit einem der reagierenden Substanzen Zwischenprodukte bilden. 1. Mischt man SO_2 und O_2, so tritt keine Veränderung ein, fügt man jedoch Stickoxyd zu, so entstehen rote Dämpfe, das Gas schrumpft ein, an den Wänden schlägt sich Nitrosylschwefelsäure nieder. Nach 30 bis 40 Sekunden ist die Kontraktion beendigt; fügt man eine zweite Menge Stickoxyd zu, so beginnt sie von neuem, und das Volumen bleibt erst konstant, wenn dasjenige Volumen erreicht ist, welches dem eingeführten Stickoxyd entspricht. 2. Dieser Versuch behandelt die bekannte Reaktion $2\,C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$ bei Gegenwart von Schwefelsäure. 3. Die Bromierung von Benzol $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$ erfolgt von selber langsam; Zusatz von Eisenbromid dagegen erzeugt ein Aufkochen und Bildung von weißen Dämpfen; das Resultat ist das Brombenzol. 4. Benzol und Acetylchlorid reagieren nur in meßbarer Geschwindigkeit,



$$C_6H_6 + CH_3COCl = C_6H_5COCH_3 + HCl,$$

1) Atti d. R. Acc. di Scienze, Lettere et Arti in Modena (3) 4. Separat vom Verf.

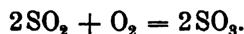
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 41. 11—27.

wenn Aluminiumchlorid zugefügt wird. 5. Methylalkoholdampf verbrennt mit Sauerstoff ($2CH_3OH + O_2 = 2CH_2O + 2H_2O$) in unmittelbarer Nähe eines Platinbleches so lebhaft, daß letzteres zum Glühen kommt. — B. Absorptionskatalysatoren. 6. Hängt man einen heißen Platindraht in den Luftraum einer Flasche, die halb voll Ammoniaklösung (0,9 spezifisches Gewicht) ist, und leitet durch die Flüssigkeit Sauerstoff, so wird der Draht hellglühend, es bilden sich weiße Dämpfe und schließlich tritt Explosion ein. Das Platin beschleunigt die Reaktion



$$2xNH_3 + yO_2 = 3xH_2O + zN_2 + wNO.$$

7. betrifft die bekannte katalysatorische Wirkung von Platin auf die Reaktion



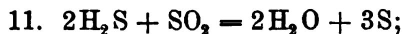
$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

8. betrifft den Versuch, daß H_2O_2-Lösung durch Platinschwarz oder Tierkohle zu Wasser und Sauerstoff zerlegt wird; ein darüber gehaltener glühender Span wird entflammt. — C. Katalyse durch elektrolytische Kontaktsubstanzen: Wirkung von Metallen auf Lösungen, dadurch beschleunigt, daß ein zweites Metall zwecks Bildung eines Lokalelementes hinzugefügt wird. 9. $Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$; Zinn wirkt auf Salzsäure sehr wenig. Sowie aber Platinlösung hinzugefügt wird, findet ein Aufbrausen und Wasserstoffentwicklung statt. Dieser Versuch dürfte wohl am besten durch die Überspannung zu erklären sein. An Zinn entwickelt sich Wasserstoff erst bei 0,52 Volt (H an Platin = 0), während Zinn nur um 0,19 Volt unedler ist als Wasserstoff. Der Wasserstoff kann also vom Zinn nur dann entionisiert werden, wenn ihm durch Anwesenheit von Platin ein leichteres Entweichen möglich gemacht wird. 10. Die Reaktion



$$C_2H_4Br_2 + Zn = C_2H_4 + ZnBr_2$$

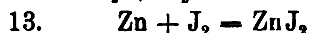
verläuft an sich sehr langsam; Gegenwart von Kupfer beschleunigt die Reaktion erheblich. Die unter Aufbrausen entweichenden Gase zündet man zur Demonstration an. — D. Katalysen durch Wasser. Wasserdampf beschleunigt die ohne Wasserdampf nicht merkbaren Reaktionen:



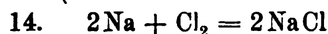
11. $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$;



12. $J_2 + H_2S = 2HJ + S$;



13. $Zn + J_2 = ZnJ_2$
(Zinkstaub und zerriebenes Jod);



14. $2Na + Cl_2 = 2NaCl$

brennendes Na erlischt in einer trockenen Chloratmosphäre, brennt aber in feuchtem Chlor mit großem Glanz). — E. Katalyse durch gelöste Elektrolyte. Hierher gehören die Wirkungen der Wasserstoffionen (Demonstration durch Inversion der Stärke durch Schwefelsäure). Verff. suchen die Ionenwirkung durch eine Wasseranlagerung an das H-Ion zu erklären, wodurch das Wasser reaktionsfähiger werde. Ferner gehört hierher die Verlangsamung der Wirkung von Säuren durch Salzzusatz mit gleichem Anion (Zurückdrängung der Dissoziation, Vorlesungsversuche dazu in diesem Jahrbuch bereits beschrieben)[1], und der große spezifische Einfluß auf Oxydations- und Reduktionsvorgänge gewisser dissoziierter Stoffe, besonders solcher, die selbst oxydierbar oder reduzierbar sind; letzteres wird demonstriert, indem man ein Gemisch von Kaliumjodid, Kaliumbromat und Stärkelösung einmal mit verdünnter Essigsäure ohne Ferrosulfat und zweitens mit Essigsäure mit Ferrosulfat versetzt und schüttelt; die Lösung mit Ferrosulfat wird sofort blau, diejenige ohne Ferrosulfat erst nach mehreren Minuten. 15. Fehlingsche Lösung wird bekanntlich durch Stärkelösung in reinem Wasser beim Kochen nicht reduziert, nach Hinzutun von etwas Schwefelsäure jedoch sofort; Verff. beschreiben eine einfache Versuchsanordnung dazu. 16. Das kolloidale As_2S_3 wird durch Natriumchlorid erst nach Zusatz größerer Mengen gefällt, während $BaCl_2$ die Fällung in weit stärkerem Maße veranlaßt, wodurch die stärkere Wirkung der zweiwertigen Ionen veranschaulicht wird. Wiewohl diese Reaktion keine katalytische in strengstem Sinne ist, weil nach neueren Beobachtungen[2] eine kleine Menge Elektrolyt mit zersetzt und gefällt wird, so ist die Fällung im Vergleich zur Menge des dabei verbrauchten Elektrolyten doch so groß, daß Verff. es vom praktischen Standpunkt aus für gerechtfertigt halten, die Wirkung für eine katalytische anzusehen. — F. Katalyse durch Enzyme:

	Katalysator	Katalysierte Reaktion
Versuch 17:	Ptyalin	$(C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O = xC_6H_{12}O_6$,
„ 18:	Emulsin	$C_6H_4<{OC_6H_{11}O_5 \atop CH_2OH} + H_2O$
		$= C_6H_4<{OH \atop CH_2OH} + C_6H_{12}O_6$,
„ 19:	Blut oder Blut + KCN	$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$,
„ 20:	Lab	Caseïn (kolloidal) → Caseïn (gefällt).

1) Jahrb. 7. 22; Zeitschr. f. physik. Chem. 36. 20.

2) Linder und Picton, Journ. chem Soc. 67. 63 (1895); Whitney und Ober, Zeitschr. f. physik. Chem. 39. 630 (1901).

17. Durch Jod gefärbte Stärkelösung entfärbt sich dauernd durch Zusatz von frischem Speichel in größeren Mengen. 18. Salicinlösung mit gekochtem (also zerstörtem) Emulsin reduziert Fehlingsche Lösung nicht, während letztere sofort entfärbt und zu rotem Niederschlag reduziert wird, wenn das Emulsin nicht gekocht war. 19. H_2O_2 wird durch Blut zersetzt, KCN vernichtet die zersetzende Kraft des Blutes. 20. Milch wird durch Lab sofort gefällt. — G. Katalyse durch anorganische Kolloide. 21. Hier ist der Versuch von Bredig, daß kolloidales Platin H_2O_2 zersetzt, daß aber durch gewisse Gifte die zersetzende Wirkung des Platinkolloides zerstört wird, zum Vorlesungsversuch ausgearbeitet.

Bücherschau. — Eine Zusammenstellung sämtlicher der Zeitschrift für Elektrochemie und uns zugänglich gemachter Bücher befindet sich am Schluß dieses Jahrbuches. Wir beschränken uns hier auf eine kurze Besprechung der für die theoretische Elektrochemie wichtigsten Erscheinungen (Preis, Seitenzahl usw. sind in der Zusammenstellung am Schluß zu finden).

Zunächst sei einer Anzahl größerer literarischer Unternehmungen gedacht, die teils im Berichtsjahre entstanden, teils schon einige Jahre alt und in diesem Jahre fortgesetzt sind.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften[1], wohl das didaktisch wichtigste und das interessanteste Unternehmen der letzten Jahrzehnte, aus welchem wir schon mehrfach einzelne Hefte besprochen haben, ist in diesem Jahre durch einige Neuausgaben bereichert worden, die gerade für den Elektrochemiker von ganz besonderem Interesse sind. So hat A. J. von Oettingen die Neuausgabe der berühmten Experimentaluntersuchungen von Faraday, Reihe 1—15, im Berichtsjahre weitergeführt. Besonders empfehlend auf diese Hefte[2] hinzuweisen, dürfte nicht nötig sein, denn die grundlegende Bedeutung von Faradays Experimental Researches für die Elektrochemie ist genügend oft gewürdigt worden. Die berühmten Researches waren bisher verhältnismäßig schwer zugänglich, besonders in ihrer wortgetreuen Form, da Poggendorf bei der Übersetzung für seine Annalen manche Kürzungen vorgenommen hatte. Abgesehen von dem rein wissenschaftlichen Interesse, welches die Experimentaluntersuchungen Faradays haben, zwingen sie den Leser nicht nur, Faraday als Forscher zu bewundern, sondern die kindliche Freude, die er an dem Gelingen seiner Experimente hat,

1) Verlag von Engelmann, Leipzig.
2) Ostwalds Klassiker Nr. 81, 86, 87, 126, 128, 131.

und der er in seiner Darstellung so oft lebhaftesten Ausdruck gibt, muß in dem Leser die lebhafteste Sympathie mit dem Menschen Faraday erwecken; wie oft findet man ferner Stellen in seinen Veröffentlichungen, an denen man staunend sieht, daß dieser Mann, ein Autodidakt im wahrsten Sinne des Wortes, mit Begriffen vollkommen sicher operiert hat, die erst sehr viel später Allgemeingut der wissenschaftlichen Welt geworden sind; er operierte viel mit den Folgerungen der elektromagnetischen Lichttheorie, ohne sich dessen bewußt zu sein; absolut sicher arbeitete er ferner mit dem Gesetz der Erhaltung der Energie. Es ist wohl nur ein Zufall, daß er dasselbe nirgends ausgesprochen hat. — Eine zweite höchst wichtige Neuausgabe des Berichtsjahres ist die von M. Planck besorgte der Abhandlungen zur Thermodynamik von H. Helmholtz.[1] Es handelt sich um die vier für die Thermodynamik grundlegenden Arbeiten: „Über galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie“ und „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge“ in drei Abteilungen. Die ersten Veröffentlichungen Helmholtz' haben vom Verf. nachträglich mehrfach Erweiterungen und Verbesserungen erfahren, und es sind trotzdem eine Anzahl Versehen und Rechenfehler unverbessert geblieben. Wir sind dem uns so wohlbekannten Thermodynamiker Planck deshalb zu Dank verpflichtet, daß er die Ausgabe mit eingehenden Erläuterungen und, wo Versehen im Originaltext vorlagen, Verbesserungen ausgestattet hat. Wer nicht im glücklichen Besitz der „Gesammelten Abhandlungen“ von Helmholtz ist — das dürfte bei den meisten Studierenden der Fall sein —, sollte nicht zögern, diese Ausgabe seiner Bibliothek einzuverleiben. Schließlich sei aus Ostwalds Klassikern der durch F. G. Donnan herausgegebenen Neuerscheinung der Schrift von John Mayow gedacht: Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist, das Brennen und das Atmen.[2] Es dürfte wohl nicht allgemein bekannt sein, welch großen Anteil John Mayow an der Erkennung des Chemismus der Verbrennung und der Atmung gehabt hat, oder gehabt haben würde, wenn nicht durch die Ungunst der Verhältnisse, mehr noch durch die Gegnerschaft der damals führenden Chemiker (merkwürdigerweise hat Boyle zu diesen Gegnern gehört) seine Arbeiten unbeachtet geblieben wären. Mayow erklärte den Mechanismus des Atmens vor 230 Jahren fast genau so, wie er heute erklärt wird, und erkannte

1) Ostwalds Klassiker Nr. 124.

2) Ib. Nr. 125.

dabei vollkommen die Natur der Verbrennung als eine Reaktion zwischen dem verbrennenden Stoff und einem Teil der Luft, des „Spiritus nitro-aëreus“. Die Verkalkung der Metalle schrieb er demselben Luftbestandteil zu, und das alles viele Jahre vor dem Auftreten der sog. Phlogistontheorie, welche beweist, wie sehr Mayow tauben Ohren gepredigt hat.

Als zweites Sammelwerk ist das Handbuch der Elektrochemie[1], herausgegeben von W. Borchers, zu nennen, welches alle unsere Kenntnisse, Erfahrungen und die Meßtechnik auf dem Gebiete der theoretischen und technischen Elektrochemie zusammentragen soll. Bisher ist der Band Elektromagnetische Aufbereitung von F. Langguth und eine Lieferung der speziellen Elektrochemie von H. Danneel erschienen.

Ein drittes Sammelwerk ist die Sammlung elektrotechnischer Vorträge, herausgegeben von E. Voit.[2] Von demselben sind bisher drei Bände mit je zwölf Lieferungen, sowie drei Lieferungen vom 4. Band erschienen. Seit dem Jahre 1901 sind erschienen, abgesehen von Vorträgen rein elektrotechnischen Inhaltes: M. U. Schoop, Die industrielle Elektrolyse des Wassers und die Verwendungsgebiete von Wasserstoff und Sauerstoff (Bd. 3, Heft 4), G. Mie, Die neueren Forschungen über Ionen und Elektronen (4. 2) und F. Streintz, Das Leitvermögen von gepreßten Pulvern (4. 3), die beiden letzteren vom Jahre 1903.

Die Elektrotechnik in Einzeldarstellungen, herausgegeben von G. Benischke[3], enthält bisher drei Bände, sämtlich von Benischke verfaßt, nämlich Schutzvorrichtungen für Starkstromtechnik, Parallelbetrieb von Wechselstrommaschinen und Grundgesetze der Wechselstromtechnik.

Ähnlich der obengenannten Sammlung elektrotechnischer Vorträge, doch wichtiger für den Elektrochemiker, ist die Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens.[2] Die Sammlung existiert seit 1896 und enthält bis jetzt 7 Bände zu je 12 Heften und 7 Hefte des 8. Bandes (letzterer von 1903). Zum 7. Bande 1902 gehören folgende Vorträge: 1. Über radioaktive Substanzen und deren Strahlen, F. Giesel. 2/4. Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861, K. Grauer. 5. Chemische Affinität und Energieprinzip,

1) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.
2) Verlag von F. Enke, Stuttgart.
3) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

J. Siegrist. 6. Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe, R. Nietzki. 7/8. Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre, F. W. Hinrichsen. 9/10. Über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen, J. Schmidt. 11. Zur Verwertung, speziell der Wiedergewinnung des Zinns von Weißblechabfällen, H. Mennicke. 12. Das Gärungsproblem, F. B. Ahrens.

Noch wichtiger für uns ist das Sammelwerk Monographien über angewandte Elektrochemie, herausgegeben von V. Engelhardt.[1] Von denselben ist bisher erschienen: 1. Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung von V. Engelhardt. 2. Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie von A. Minet, übersetzt von E. Abel. 3. Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes von M. Le Blanc und 4. Einrichtungen von elektrischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis von H. Nissenson, 1903. Wegen der Besprechung der einzelnen technisch wichtigen Monographien und Vorträge von 1902 verweise ich auf den zweiten Teil dieses Jahrbuches oder auf die Zeitschrift für Elektrochemie (Literaturnachweis der Besprechungen findet sich in der allgemeinen Zusammenstellung der Bücher 1902 am Schluß dieses Jahrbuches).

Unter den neuerschienenen Büchern beschäftigen sich verhältnismäßig wenig mit der reinen Elektrochemie. P. Gerdes hat eine Einführung in die Elektrochemie nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie[1] veröffentlicht. Das Buch ist besonders für den Praktiker zur ersten Einführung bestimmt, und die Anordnung des Stoffes sowie die Behandlungsweise der für die Elektrochemie bedeutungsvollsten Anschauungen und Theorien kann in Anbetracht des Zweckes des Buches als gelungen bezeichnet werden. Im einzelnen bedarf das Buch einer gründlichen Durchsicht für die wahrscheinlich bald nötig werdende zweite Auflage, da sich eine Reihe von Versehen eingeschlichen hat, auch eine geringe Anzahl von direkt falschen Auffassungen auffallen, welche den unbefangenen Leser irre leiten können. Es ist jedoch eine Kleinigkeit, diese Irrtümer auszumerzen, weil sie nur im Fleisch, nicht im Skelett des

1) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

Buches ihr Wesen treiben, so daß sie der Brauchbarkeit des Buches als erste Einführung in die Elektrochemie weniger schaden.

Für die praktische Elektrochemie und den elektrochemischen Unterricht sei besonders auf das kleine Buch von K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate[1] hingewiesen. Der Verf. ist, wie den Lesern dieses Jahrbuches bekannt sein dürfte, Autorität auf dem Gebiet der präparativen Elektrochemie, die ihm auch eine große Reihe hübscher Übungsversuche zu verdanken hat. Es ist somit zum größten Teil eigene Experimentalarbeit des Verf., was er uns in dem kleinen Buche bietet. Von den Aufgaben sind 13 anorganischer Natur, 25 organischer. Besonders hervorgehoben seien die sorgfäligen Literaturnachweise, die man sonst meist in solchen Büchern schmerzlich vermißt.

Besonders reichhaltig sind Bücher im Berichtsjahre für die physikalische Chemie oder, besser gesagt, allgemeine Chemie neugeschaffen worden.

In erster Linie ist zu erwähnen, daß von W. Ostwalds klassischem Werk, dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie[2], der zweite Teil des zweiten Bandes vollendet und damit der erste Teil der Verwandtschaftslehre abgeschlossen ist. In der uns vorliegenden fünften Lieferung befindet sich der Schluß der Behandlung der Gleichgewichte zwischen zwei Stoffen und die Behandlung der Gleichgewichte zwischen drei Stoffen. Leider ist den meisten Chemikern der Besitz des Werkes versagt, da der erste Band bereits lange vergriffen ist, doch dürfte wenigen unserer Leser das Buch unbekannt sein, und so dürfte eine Charakteristik der Darstellungsart des Verf., die in dem zweiten Band natürlich dieselbe ist, wie in dem ersten, überflüssig sein. Wie früher, werden zunächst theoretische Erörterungen gebracht, sodann die einschlägigen Experimentaluntersuchungen durchgesprochen in der dem Verf. eigentümlichen fesselnden und übersichtlichen Art.

Das Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen[2] desselben Verf. ist in zweiter Auflage erschienen. Das Buch war ebenfalls lange vergriffen und dieser Zustand hätte, wie Ostwald in der Vorrede betont, noch längere Zeit andauern müssen, wenn der Verf. nicht in R. Luther einen in jeder Beziehung geeigneten Mitarbeiter gefunden hätte. Das Buch ist unter den Händen der beiden Verff. ein anderes geworden, es ist in jeder Hinsicht erweitert und gründlich umgearbeitet worden, eine Arbeit,

1) Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

2) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.

an der Luther den Löwenanteil gehabt hat. An wesentlichen Neuerungen ist zu erwähnen: Kapitel über Temperaturmessungen mit dem Hg-Thermometer, über elektromotorische Messungen, über Bestimmung von Überführungszahlen, über physiko-chemische Konstitutionsbestimmungen und Messungen chemischer Gleichgewichte. In einem Anhang ist eine Sammlung von physiko-chemischen Übungsaufgaben des Ostwaldschen Institutes mit der Aufzählung der erforderlichen Apparate und Ingredienzien angeschlossen. Daß das Tabellen- und Zahlenmaterial äußerst sorgfältig ausgewählt ist, braucht kaum besonders betont zu werden. Das Buch ist in seiner neuen Form wohl der einzige Leitfaden für Messungen in der exakten Naturwissenschaft, welchen man dem berühmten Leitfaden für praktische Physik von Kohlrausch an die Seite stellen kann.

Von J. H. van't Hoffs Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie[1] ist nun auch der zweite Band[2] in zweiter, mit der ersten fast völlig übereinstimmender Auflage erschienen. Es genügt wohl, darauf hinzuweisen, um jeden Elektrochemiker zu der Anschaffung dieser geistreichen Vorträge zu veranlassen.

Als neue Schrift desselben Verf. sind acht Vorträge über physikalische Chemie zu nennen, die der Verf. an der Universität Chicago im Jahre 1901 gehalten hat, und die nun in Buchform erschienen sind.[1] Diese nach dem Stenogramm wiedergegebenen improvisierten Vorträge behandeln die Beziehungen der physikalischen Chemie zur Chemie, chemischen Industrie, Physiologie und Geologie.

Ein Buch, das vielleicht berufen ist, gerade in denjenigen Kreisen, die sich der physikalischen Chemie gegenüber ohne Prüfung ablehnend verhalten, viel gelesen zu werden und in diesen Kreisen die neueren Anschauungen mehr zu verbreiten, ist die Neubearbeitung von Lothar Meyers Grundzügen der theoretischen Chemie[3] durch E. Rimbach. L. Meyer stand bekanntlich der Entwicklung der modernen Theorien ziemlich fremd und skeptisch gegenüber; denselben Standpunkt vertritt auch sein Buch, doch sieht man an vielen Stellen, daß er sich der zwingenden Logik der neueren theoretischen Chemie doch nicht ganz hat entziehen können. Es ist wohl zweifellos, daß, wenn er diese uns vorliegende dritte Auflage selber bearbeitet hätte, sie zu dem geworden wäre, wozu sie der nunmehrige Bearbeiter gemacht hat, zu einem vollkommen auf

---

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

2) Vgl. Jahrb. 8. 9.

3) Verlag von Breitkopf u. Härtel, Leipzig.

der Höhe der Zeit stehenden Lehrbuch der theoretischen Chemie, geschrieben in dem Geiste seines ursprünglichen Verf. Das Buch teilt sich in die vier Abteilungen: Allgemeines; die Lehre von den Atomen und Molekeln; Molekularaggregate und ihre Eigenschaften; der chemische Umsatz. Hierin ordnen sich die zwölf Kapitel ein: 1. Stöchiometrische Grundgesetze; 2. Atom- und Molekulargewichte und ihre Bestimmung; 3. das periodische System der Elemente; 4. Aufbau der Molekeln; 5. der feste; 6. der flüssige; 7. der gasförmige Aggregatzustand; 8. die Erscheinungen in verdünnten Lösungen; 9. die Lehre vom chemischen Gleichgewicht; 10. der zeitliche Verlauf des chemischen Umsatzes; 11. die Wärmetönungen chemischer Vorgänge; 12. chemischer Umsatz und elektrische Vorgänge.

Das Buch The Elements of Physical Chemistry von H. C. Jones[1] sucht dem englischen Leserkreis das zu bieten, was die deutsche Literatur in den Werken von Ostwald, Nernst, van't Hoff u. a. besitzt, nämlich die Darstellung der gesamten Grundlagen der physikalischen Chemie. Wenn das Buch seinen deutschen Vorbildern auch nicht gleichkommt, so wird die an dem Verf., der als einer der ersten Vorkämpfer für die neueren Theorien unter den amerikanischen Chemikern bekannt ist, gewohnte leichtverständliche, lebendige und zugleich exakte Darstellung das ihrige zu der weiteren Verbreitung der physikalisch-chemischen Anschauungen zweifellos beitragen.

Der Rüdorffsche, an den Schulen weit verbreitete Grundriß der Chemie hat seine zwölfte Auflage[2] erlebt, ein Zeichen für seine allgemeine Beliebtheit und seinen didaktischen Wert. Die bisherigen Auflagen haben jedoch der modernen Entwicklung der theoretischen Chemie nicht Rechnung getragen, ein Mangel, der in der zwölften, jetzt erschienenen Auflage abgestellt worden ist. Der wegen seines großen schriftstellerischen Talentes mit Recht vielgerühmte Gymnasiallehrer R. Lüpke, der uns leider jüngst durch den Tod entrissen ist, hat die Neubearbeitung durchgeführt. Wie in seiner mit Recht beliebten Elektrochemie, so hat Lüpke es auch hier verstanden, durch Einfügung gut erprobter Vorlesungsversuche den theoretischen Inhalt zu beleben und dadurch gerade das Buch für den Gebrauch an Mittelschulen besonders wertvoll zu machen. Wie sonst auch, so ist im Interesse dieses Buches der frühe Tod des Herausgebers tief zu beklagen, denn er hat die Absicht, auch den organischen Teil des Rüdorff neu zu bearbeiten, zunichte gemacht.

1) Verlag von Macmillan Co., New York.

2) Verlag von H. W. Müller, Berlin.

Das Lehrbuch der anorganischen Chemie[1] von H. Erdmann, über dessen zweite Auflage wir schon berichteten[2], ist in dritter Auflage erschienen. Diese schnelle Verbreitung hat das Buch seinen zweifellos vorhandenen guten Seiten zuzuschreiben, die es zu einem ganz vorzüglichen machen würden, wenn es um das Jahr 1870 erschienen wäre. Um so mehr zu bedauern ist es, daß der Verf. auch tatsächliche grobe Irrtümer, die ihm in der zweiten Auflage nachgewiesen sind (vgl. darüber Zeitschr. f. Elektroch. 8. 660), nicht ausgemerzt hat. Die Abneigung des Verf. gegen die neue Richtung der theoretischen Chemie überschreitet doch wohl das Erlaubte, wenn er auch dasjenige von ihr gebotene Gute, welches selbst von den entschiedensten Gegnern der neueren Richtung anerkannt zu werden pflegt, einfach ignoriert.

Für die analytische Chemie von Interesse ist ein Versuch von W. Böttger, einen Grundriß der qualitativen Analyse vom Standpunkt der Lehre von den Ionen[3] zu schaffen. Man muß ein Buch wie dieses von zwei Seiten betrachten, vom chemisch-wissenschaftlichen und vom didaktischen Standpunkt. Nur in letzterer Beziehung möchte der Ref. das Buch als einen „Versuch" bezeichnen. Was den Inhalt anlangt, so hat Ref. nirgends irgend etwas gefunden, wogegen ein Einwand zu erheben wäre, die Darstellung der Tatsachen und Theorien ist vollkommen exakt, und wenn man nicht das Ganze, sondern einzelne Abschnitte betrachtet, auch leichtverständlich und anregend, an vielen Stellen durchaus originell. Über den didaktischen Wert des Buches zu urteilen, ist wohl noch verfrüht, denn gerade bei solchen Büchern decken sich die Erfolge oft ganz und gar nicht mit den Erwägungen am grünen Tisch. Ref. glaubt nicht, daß die Anordnung des Stoffes für den ersten Unterricht sehr glücklich gewählt ist, es setzt gleich auf den ersten Seiten mindestens eine ganz vorzügliche Realgymnasialbildung in der Chemie, vielleicht noch etwas mehr, voraus, und später werden oft Dinge besprochen, die derjenige, der den Anfang verstanden hat, sich an den Schuhsohlen abgelaufen hat. Es ist eben eine erste Auflage, und erste Auflagen werden, besonders bei solchen Büchern, sehr häufig oder wohl meistenteils in Kladde gemacht, erst durch den täglichen Gebrauch kann die Reinschrift entstehen. Ref. glaubt, daß das auch hier der Fall ist; wenn die erste Auflage vergriffen ist,

---

1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
2) Jahrb. 8. 10.
3) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.

was im Interesse der Sache hoffentlich recht bald geschieht, so werden wir wahrscheinlich aus der Feder des Verf. etwas Vorzügliches erhalten, so daß sein Buch einen hervorragenden Platz in der analytisch-chemischen Literatur einnehmen wird.

Ebenfalls der analytischen Chemie gewidmet ist das Chemische Praktikum[1] von A. Wolfrum. Das Buch soll dem Studierenden ein Leitfaden für alles das sein, was er kennen lernen muß, um für die Anforderungen der Technik gerüstet zu sein. Der Verf., der eine große Erfahrung in technischen Dingen hat, hat sich der Schreibart und Darstellungsweise der Ionentheorie bedient. Da dem Ref. das Buch nicht zur Verfügung steht, muß er sich einer Kritik des Buches enthalten und sich mit diesem Hinweise begnügen.

Von A. F. Hollemans Lehrbuch, dessen anorganischen Teil wir schon besprochen haben[2], ist jetzt auch der organische Teil, ebenfalls unter der erfreulichen Mitwirkung von C. W. Manchot, erschienen.[3] Der Besprechung des anorganischen Teiles ist wenig hinzuzufügen, es sei denn, daß man an vielen Stellen zu konstatieren Gelegenheit hat, wie belebend die Anwendung der physikalischen Chemie und speziell der Ionentheorie auf die Darstellung der organischen Chemie zu wirken imstande ist. Das Buch ist ein lebendiges Zeugnis dafür, daß dem Organiker eine gediegene Kenntnis der physikalischen Chemie durchaus nur von Nutzen sein kann.

M. Roloff hat eine Reihe von Vorträgen über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, die er vor einem Hörerkreis von Technikern gehalten hat, in Buchform erscheinen lassen.[4] Verf. gibt eine sehr gelungene Darstellung der Geschichte und der Anwendungen der Dissoziationstheorie, sowie der Gründe, die zu der Annahme der Existenz freier Ionen zwingen, und widerlegt die Einwände gegen diese Theorie. Neues bieten die Vorträge ihrem Zweck gemäß nicht — ein Versuch, die van't Hoffschen Verdünnungsgesetze abzuleiten (vgl. Kapitel Leitfähigkeit), ist als nicht gelungen zu bezeichnen —, doch möchten wir besonders auf die Vorträge hinweisen, weil sie als eine Fundgrube für die einschlägige Literatur zu betrachten sind, im übrigen aber durch ihre lebendige schlagende Darstellungsweise manchen fesseln werden, der sich sonst nicht für derartige theoretische Vorträge begeistern kann.

---

1) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.
2) Jahrb. 7. 9.
3) Verlag von Veit u. Co., Leipzig.
4) Verlag von J. Springer, Berlin.

Vorträge und zusammenfassende Artikel über wissenschaftliche Elektrochemie und physikalische Chemie. — Ich möchte hier in erster Linie auf die regelmäßig wiederkehrenden zusammenfassenden Artikel über angewandte und theoretische, anorganische und organische Chemie in der Chemischen Zeitschrift[1] hinweisen, die, fast alle von anerkannten Autoritäten in den betreffenden Spezialfächern geschrieben, zusammen ein vorzügliches und zuverlässiges Bild über die Fortschritte der gesamten Chemie liefern. Die Fortschritte der physikalischen Chemie werden in vierteljährlichen Berichten[2] von G. Bodländer geschildert. Der Name des Verf. bürgt für die Zuverlässigkeit der Berichte. Dasselbe gilt von den Berichten E. Cohens über die Fortschritte der Thermochemie.[3] Die anorganische Chemie[4] wird von K. A. Hofmann, die Metallurgie von F. Dürre und B. Neumann, Fette und Fettöle von Bornemann, ätherische Öle von A. Hesse, Farbstoffe von C. Schwalbe, Photographie von K. Schaum, pharmazeutische Präparate von G. Kassner, Nahrungsmittelchemie von H. Rühle, galvanische Elemente von M. Mugdan[5], Agrikulturchemie von Th. Pfeiffer, technische Biologie von P. Lindner, Textilindustrie von K. Süvern, Mineralöle von D. Holde, Schieß- und Sprengmittel von O. Guttmann, organische Strukturchemie von A. Werner, anorganische Großindustrie von G. Rauter, Glasindustrie von C. Dralle, Teerprodukte von F. Russig usw. usw. bearbeitet.

Ein zusammenfassender Artikel von M. Roloff über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation[6] ist bereits S. 19 erwähnt worden.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie bringt E. Abel regelmäßig Jahresberichte über die Fortschritte der Elektrochemie.[7] Es sind Literaturzusammenstellungen mit kurzer Inhaltsangabe. Die für den Fortschritt wichtigsten Arbeiten werden etwas eingehender besprochen; die Auswahl derselben ist vorzüglich.

---

1) Herausgegeben von F. B. Ahrens, Verlag von Hirzel, Leipzig.

2) Chem. Zeitschr. **1.** 346—348, 533—535; **2.** 112—114, 143—145, 396—397, 459—461, 426—429.

3) Ib. **1.** 348—349.

4) Ib. **1.** 532—533; **2.** 107—109.

5) Ib. **1.** 364 und 425.

6) Zeitschr. f. angew. Chem. **15.** 525—537, 561—567, 585—600.

7) Ib. **15.** 321—327 (über das Jahr 1901); **16.** 297—304 (über das Jahr 1902).

In der Zeitschrift Chemische Industrie sind die regelmäßigen Jahresberichte von H. Borns über Elektrochemie[1] zu erwähnen, ebenfalls Literaturzusammenstellungen mit kurzer Inhaltsangabe. In der Elektrochemischen Zeitschrift erscheinen regelmäßige Berichte von M. Krüger[2] über die Fortschritte der Elektrochemie, deren Zuverlässigkeit inbezug auf Vollständigkeit wir schon mehrfach hervorgehoben haben. Schließlich sei auf die zusammenfassenden Referate über einzelne Teile der technischen und wissenschaftlichen Elektrochemie hingewiesen, die von Zeit zu Zeit in der Zeitschrift für Elektrochemie erscheinen.

Von den nicht regelmäßig wiederkehrenden referierenden Abhandlungen wollen wir hier nur diejenigen erwähnen, die sich nicht in eines der folgenden Kapitel einreihen lassen. Einen sehr wichtigen Vortrag über die Phasenlehre hat van't Hoff gehalten.[3] Nach kurzer geschichtlicher Einleitung und nach Charakterisierung der Phasenlehre durch den Satz: „Ein System von r Phasen und n unabhängig veränderlichen Bestandteilen ist $n + 2 - r$ Veränderungen der Phasen fähig", bespricht Verf. zunächst einige Beispiele für Fälle, in denen $n = 1$, 2 oder 3 ist, und geht dann genauer auf einen von ihm untersuchten Fall mit $n = 4$ ein, nämlich der Bildung von Glaserit, $K_3Na(SO_4)_2$, aus einem Gemisch von Glaubersalz und Chlorkalium, welches sich oberhalb 4° verflüssigt und dabei den Glaserit, Kochsalz und eine Lösung gibt; bei 4° sind also die 4 festen Phasen mit der Lösung und dem Dampf, also 6 Phasen nebeneinander, existenzfähig. Im zweiten Teil des Vortrages beschäftigt sich Verf. mit Systemen, die nicht einem singulären Punkt entsprechen, sondern bei denen die Phasenzahl $> n + 2$ ist. Es werden einige Fälle aus den Untersuchungen van't Hoffs über die Entstehung der natürlichen Salzlager mit ihren vielen komplizierten Doppelsalzen an der Hand von Figuren durchgesprochen.

A. Minet hat die modernen Theorien der Elektrochemie[4] in einem längeren Artikel dargestellt. Die Darstellung ist im allgemeinen exakt, doch finden sich hier und da Stellen, mit denen Ref. nicht einverstanden war. Erwähnt sei nur, daß die Zahlen für Wanderungsgeschwindigkeiten bei 25° erheblich von den dem Ref. bekannten Zahlen abweichen; die Herkunft derselben ist nicht angegeben.

---

1) Chemische Industrie **25**. 252—255, 287—293, 377—384 (über das Jahr 1901).

2) Elektroch. Zeitschr. **9**. 218, 242, 265 (über das Jahr 1902).

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 3252—4265; Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 943.

4) Rev. génér. de Chim. pure et appl. **4**. 309 und 397, **5**. 105—108, 121—124.

W. Müller[1] geht in einem Vortrage, (Anschauliche Klarlegung einiger neuerer Begriffe der Elektrochemie) von der van't Hoffschen Theorie der Lösungen (Anwendung der Gasgesetze) aus, bespricht den osmotischen Druck und die Abweichungen desselben von den Gasgesetzen bei Elektrolyten, die Dissoziation derselben, die Nernst-Thomsonsche Regel, Abegg-Bodländersche Elektroaffinitätstheorie, Lösungstension, elektromotorische Wirksamkeit chemischer Vorgänge, Polarisation, Zersetzungsspannungen und die Wanderung der Ionen. Die einzelnen Begriffe werden an mechanischen Modellen erläutert.[2] Mechanische Modelle sind oft sehr nützlich, doch glaubt Ref., daß Verf., trotzdem seine Modelle sehr sinnreich ausgedacht sind, mit einer rohen Kreidezeichnung an der Tafel in mehreren Fällen dasselbe oder mehr erreicht hätte.

Apparate.

Voltameter. — Th. W. Richards und G. W. Heimrod haben ihre schönen Untersuchungen[3] über das Silbervoltameter fortgesetzt.[4] Zunächst wurde das sog. „Zellvoltameter“, die nach den damaligen Versuchen beste Voltameterform, einer weiteren Prüfung unterzogen. Form und Behandlung des Zellvoltameters ist folgende (vgl. Fig. 3): Ein Platintiegel (120 ccm Inhalt und 60 g Gewicht) enthält eine Lösung mit 10 Gewichtsprozenten Silbernitrat. In den Tiegel hinein hängt eine Tonzelle aus Pukalscher Masse von 50 mm Höhe und 20 mm Weite, Wandstärke 1 mm, an einem Glasring durch Platindrähte befestigt. Mittels Hebevorrichtung hält sich die Flüssigkeit in der Tonzelle stets niedriger. Als Anode dient ein Barren reinsten Silbers von 5 × 1 × 1 cm, nicht in Fließpapier eingehüllt. Das Ganze steht in einem Gehäuse,

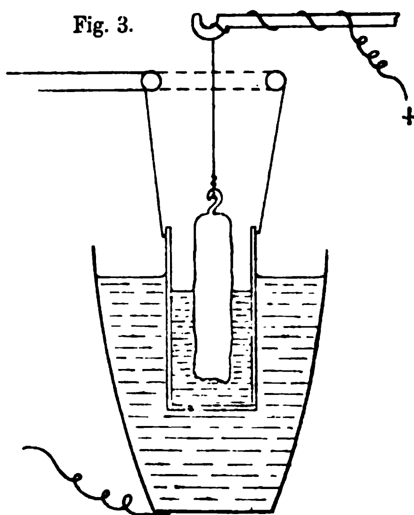
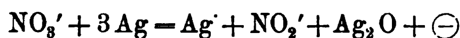


Fig. 3.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 942.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 16. 333—339 (1903).
3) Jahrb. 7. 25.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. 41. 302—330; Proc. Am. Ac. of Arts and Sciences 37. vom 16. Februar 1902.

von Baumwolle umhüllt, um die Luft und den Staub möglichst fern zu halten. Nach der Messung wird der Elektrolyt abgegossen, der Niederschlag zweimal mit Wasser gewaschen, ein dritter Wasseraufguß bleibt 2—3 Stunden im Tiegel stehen und ein vierter die Nacht hindurch, damit die Reste der Lösung zwischen den kleinen Kristallen hinausdiffundieren; heißes Wasser veranlaßt oft Verluste. — Zwei solche „Coulometer“, wie Verff. das Voltameter umzutaufen vorschlagen, gaben hintereinandergeschaltet in neun Versuchen eine mittlere Differenz von 0,09 mg (Gesamtniederschlag 1,5—2,5 g), also von 0,004 %; die größte Differenz betrug nur 0,008 %. Ein gleiches Voltameter, in dem die Pukalzelle unten paraffiniert war, um das Durchsickern der Anodenflüssigkeit noch mehr hintanzuhalten, gab keine Abweichung, die obige Versuchsfehler übertrifft. Um etwaige störende Anodenvorgänge zu eliminieren, wurde ferner Zinkanode genommen. Der Silberniederschlag blieb derselbe wie im gewöhnlichen Coulometer. Schließlich wurde ein Netzvoltameter, in dem die Anode unten stand, die Netzkathode von oben eintauchte (nach Merrill) mit dem Zellvoltameter verglichen; die Differenz nach Korrektion wegen eingeschlossener Mutterlauge ist Null. — Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Gründen der Abweichungen der alten Voltameterformen. Das Ergebnis dieser Versuche ist lehrreich als ein Beispiel für die Menge verborgener geringfügiger Einflüsse, die so oft das klare Resultat chemischer Experimente beeinträchtigen. Qualitativ weiß man, daß Nitrit, Säure, und unter gewissen Umständen ein höher oxydiertes Silberoxyd sich bilden. Ferner tritt um die Anode herum oft ein feiner Silberstaub auf, der eine Erklärung verlangt. Um Aufklärung über den Einfluß dieser Erscheinungen zu erhalten, wurde derjenige künstlicher Verunreinigungen studiert. Zusatz von verdünnter Nitritlösung, wie sie sich wahrscheinlich nach der Formel



$$NO_3' + 3\,Ag = Ag^{\cdot} + NO_2' + Ag_2O + \ominus$$

bei der Elektrolyse bildet, hat keinen merklichen Einfluß, wohl aber gibt eine an $AgNO_2$ gesättigte $AgNO_3$-Lösung fehlerhafte, und zwar zu hohe Werte, doch kommen solche $AgNO_2$-Konzentrationen in der Voltameterpraxis nicht vor. Durch das nach obiger anodischer Gleichung gebildete Ag_2O wird etwa vorhandene Säure neutralisiert. Der Vorgang scheint aber nur in konzentrierten $AgNO_3$-Lösungen obiger Gleichung zu entsprechen, in verdünnteren Lösungen hat Kahle[1] Entstehen von

1) Wied. Ann. **67**. 1 (1899).

Säure konstatiert, was hier vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß neben dem NO_3-Ion auch OH-Ion entladen wird, wodurch $H^{\cdot}$-Ion zurückbleibt. Das gebildete Silberoxyd könnte mit Silberion zu einem komplexen Ion, vielleicht $Ag_3O^{\cdot}$ zusammentreten, welches wegen seiner Schwere auf die Kathode sinkt, dort entladen wird und einen mit Silberoxyd gemischten viel zu schweren Niederschlag ergibt. Ein solches Komplexion würde um so beständiger sein, je weniger $H^{\cdot}$-Ionen in Lösung sind, z. B. recht beständig bei Gegenwart von Acetionen, die mit den $H^{\cdot}$-Ionen schwach dissoziierte Essigsäure bilden. Eine mit Ag_2O gesättigte Lösung gab, auch nach Eliminierung aller anderen Fehlerquellen, im Zellcoulometer zu schwere Niederschläge, wie ja auch Kahle[1], Patterson und Guthe[2] gefunden hatten. Eine weitere Störung bildet das Superoxyd (Ag_7NO_{11}), es gibt gefärbte Ringe, wie Kahle[3] gezeigt hat.

Nun bleibt noch der zu schwere Kathodenniederschlag, der trotz Vermeidung der bisher genannten Fehlerquellen stets in alten Voltameterformen auftritt, sowie die Entstehung des in reichlicher Menge auftretenden Anodenstaubes zu erklären. Die Beobachtung von Lord Rayleigh und Kahle, daß der Silberniederschlag auf einer Silberkathode stets größer ist als auf einer Platinkathode, suchen Verff. dadurch zu erklären, daß noch ein weiteres Komplex, vielleicht $Ag_3^{\cdot}$-Ion, in der Anodenlösung entsteht, das imstande ist, an einer Silberelektrode Silber ohne Stromzufuhr abzuscheiden. Nach Ansicht des Ref.[4] ist der Unterschied sicher z. T. darauf zurückzuführen, daß das Platin, wenn es an der Atmosphäre gestanden hat, stets zu $^1/_5$ Atmosphäre mit Sauerstoff gesättigt ist, der erst verbraucht werden muß, ehe Silberniederschlag beginnen kann. Die Versuche der Verff. weisen aber darauf hin, daß die von ihnen vermutete Ursache ebenfalls mitwirkt, denn erstens ist im Zellvoltameter, wo die Anodenflüssigkeit der Kathode ferngehalten wird, der Unterschied zwischen Platin und Silber sehr gering, zweitens verringert Anwesenheit von Oxydationsmitteln, z. B. H_2O_2, den Fehler, wenn sie ihn auch bei weitem nicht vollkommen verhindert, und drittens nahm ein versilberter Tiegel, in welchem Anodenflüssigkeit aufbewahrt ward, bis zu 0,6 mg an Gewicht zu. Am sichersten aber wird das Vorhandensein solches Silber liefernden Komplexes durch das Auftreten des sog. „Anodenstaubes“ erwiesen, der nach Versuchen von Rodger

1) Jahrb. 5. 29.
2) Jahrb. 5. 180.
3) Wied. Ann. 67. 1 (1899).
4) Jahrb. 5. 28.

und Watson[1] reines Silber ist. Das Gewicht des entstehenden Staubes ist der Anodenoberfläche annähernd proportional. Verff. meinen, daß die Hauptmenge des in Lösung gehenden $Ag_3^{\cdot}$-Ions sofort zerfällt, ein Teil aber an die Kathode gelangt, wo er sich entladet. Verff. sind ferner der Ansicht, daß es sich unzweifelhaft leichter entlade, als das gewöhnliche Ion. Das ist sicher nicht richtig, denn komplexe Ionen haben stets eine größere Haftintensität als die einfachen. Richtig ist aber wohl der Schluß der Verff., daß infolge der unbeständigen $Ag_3^{\cdot}$-Ionen die Lösung stets mit metallischem Silber übersättigt ist, eine Übersättigung, die sich an Silberkristallen natürlich leicht auslöst, und zwar unter Abscheidung größerer Kristalle, als sie im Zellvoltameter zu entstehen pflegen. — Es wurde nun noch die Reinheit des Silberniederschlages untersucht. Es ergab sich, daß unter günstigsten Bedingungen 99,99 % erreicht wird; er enthält stets Lösung eingeschlossen, oft bis zu 0,04 %.

Das Atomgewicht des Kupfers wurde seinerzeit mit dem früheren Voltameter von Richards und Collins (Silber in Fließpapier) zu 63,563 gefunden.[2] Vergleich des Normalzellvoltameters mit dem Fließpapiervoltameter ergab, daß der wahrscheinlichste Wert des Atomgewichts des Kupfers = **63,601** (chemisch bestimmt 63,604) ist, der des Äquivalentes in der Cupristufe = 0,0003293 g pro Amp./sec.

Zum Schluß haben Verff. die Angaben früherer Forscher, Kahle, Lord Rayleigh, Patterson-Guthe, F. und W. Kohlrausch, über das Äquivalent des Silbers nach dem Vergleich der von denselben gebrauchten Voltameterformen mit dem Normalzellvoltameter korrigiert. Es ergibt sich

	Beobachtetes Äquivalent	Korrektion	Korrigiertes Äquivalent
Lord Rayleigh[3] . .	0,0011179	— 0,05 %	0,0011173
F. u. W. Kohlrausch[4]	0,0011183	— 0,076 „	0,0011175
Kahle[5]	0,0011183	— 0,066 „	0,0011176
Patterson u. Guthe[6]	0,0011192	— 0,150 „	0,0011175
		Mittel	**0,0011175** g

pro Amp./sec.

1 Mol. eines einwertigen Metalles entspricht also 96 580 Coulombs. Es wird aber darauf hingewiesen, daß der niedrige Wert

1) Philos. Transact. **186**. A. 632 (1895).
2) Jahrb. **6**. 25.
3) Phil. Transact. **175**. 411 (1884).
4) Wied. Ann. **27**. 1 (1886).
5) Jahrb. **5**. 28.
6) Jahrb. **5**. 180.

der Verff. nur dann erhalten werden kann, wenn die Anode geschützt und der Niederschlag bei Rotglut geglüht wird. Für die Laboratoriumspraxis wird man also bei dem Wert 0,001118 bleiben können, auch werden die nach dem Silbervoltameter geaichten physikalischen Instrumente von den Ergebnissen dieser Arbeit deshalb nicht getroffen.

Ein Silbercyanidvoltameter, welches den bekannten Vorteil hat, daß seine Metallabscheidung cohärenter und somit besser wägbar ist als die des Silbernitratvoltameters, zudem für sehr schwache Ströme, für die es bisher an einem geeigneten Elektrizitätszähler fehlte, genauere Werte gibt als jenes, beschreiben W. Nernst und P. Farup.[1] Eine Silbercyankaliumlösung gibt ohne Vorsichtsmaßregeln stets zu kleine Werte, weil Cyankali bei Gegenwart von Luftsauerstoff metallisches Silber leicht auflöst. Mitausscheidung von Wasserstoff läßt sich leicht vermeiden, ist auch nicht wahrscheinlich, weil der Wasserstoff aus der alkalischen Cyanidlösung an Platin erst bei 0,7 Volt (Nernstsche Zählung[2]), an Silber gar erst bei 0,85 Volt (Überspannung[3]) herausgeht, während Silber in Cyankalilösung das Potential 0,5 Volt hat, demgemäß um mindestens 0,2 Volt leichter abgeschieden wird als Wasserstoff. Man braucht also nur unter Ausschluß von Sauerstoff zu arbeiten, um genaue Werte auch im Silbercyanidvoltameter zu erhalten, was durch Einleiten von sauerstofffreiem, über Platinasbest geführten Wasserstoff (das Cyanidvoltameter gab dann sofort präzise Werte), oder durch Anwesenheit von vielem, nicht mit den Elektroden in Verbindung stehendem metallischen Silber, das den gelösten Sauerstoff schnell verzehrt, leicht zu erreichen ist. Nach letzterem Prinzip bauten Verff. ihr Voltameter (Figur siehe Zeitschr. f. Elektroch. 8. 570), welches bei Strömen von 2—26,6 Milliampere mit dem gewöhnlichen Voltameter um etwa 0,1 % übereinstimmende Werte gab, bei 1 Milliampere Werte, die von den mit einem Widerstand und Weston-Element nach der Kompensationsmethode bestimmten Strommengen um etwa 0,3 % im Mittel abwichen, bei 0,1 Milliampere solche, die sich zwischen 0,0095 und 0,0099 g Silber bewegten, während nach der Kompensationsmethode 0,00983 berechnet war, mittlere Abweichung 0,00014 g.

Ein recht sinnreiches Quecksilbervoltameter für kleine Stromstärken hat R. A. Lehfeldt beschrieben.[4] Eine Glasröhre

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 569—571.
2) Jahrb. 7. 181.
3) Jahrb. 6. 187.
4) Proc. Phys. Soc. 18. 82—84; Electric. Rev. 40. 271.

von 0,5—1,5 mm lichter Weite enthält an seinen Enden zwei eingeschmolzene Platindrähte. Sie wird mit Quecksilber und einem Tropfen Merkuronitratlösung ($^1/_{10}$ n mit etwas Säure versetzt), der in der Mitte liegt, gefüllt. Die Enden der Röhre werden zugeschmolzen. Steht sie senkrecht und verbindet man die über dem Tropfen befindliche Quecksilbersäule mit der Anode, die untere mit der Kathode, so kriecht der Tropfen mit einer der durchgeschickten Elektrizitätsmenge proportionalen Geschwindigkeit nach oben. Die Höhenverschiebung beobachtet man mit einem Kathetometer oder mit einer Lupe an der geteilten Glasröhre. Folgende Vorschriften sind zu beachten. Die Teile der Röhre, wo die Platinelektroden eingeschmolzen sind, dürfen nicht erweitert sein, sonst macht die Füllung Schwierigkeiten. Die Stromdichte darf 10—15 Milliampere pro cm^2 nicht überschreiten, so daß eine Röhre von 2 mm^2 Querschnitt (gewöhnliche Sprengel-Pumpenröhren) 0,3 Milliampere aufnehmen darf. Man würde bei 2 mm Querschnitt und 0,3 Milliampere etwa eine stündliche Verschiebung von 0,0061 cm bekommen. Der Unterschied zwischen der beobachteten und berechneten Verschiebung beträgt weniger als 0,6 %.

H. Paweck und W. Burstyn[1] haben ein Kupfervoltameter so montiert, daß es als voltametrische Wage dienen kann. Dem Pfanhauserschen Apparat[2] gegenüber, dessen Brauchbarkeit sie anerkennen, heben Verff. einige Verbesserungen hervor, z. B. den Umstand, daß „die Schneiden der Wage keinen Strom führen, daß die Unterbrechung des Stromes selbst bei großen Stromstärken (Zahlen?) sicher und plötzlich geschieht und keine Unterbrechungsfunken auftreten.“ Die Kupfersulfatlösung ist mit Paraffin überschichtet. Verff. erklären, daß das Voltameter „praktisch tadellos funktioniert“. Zahlen sind nicht angegeben.

Über zwei Chlorknallgasvoltameter von Magnanini und Venturi und von Ruffs, die weniger für exakte Messungen als für Vorlesungszwecke dienen sollen, haben wir S. 7 und 8 berichtet.

Für einen neuen Typus von Voltametern macht K. Norden einen Vorschlag[3], ohne jedoch eine brauchbare Anordnung zu beschreiben. Das neue Voltameter soll sowohl die Strommenge als auch die ungefähre Stromstärke angeben. Das von ihm angeführte Beispiel

1) Elektroch. Zeitschr. 9. 183—184.
2) Vergl. Jahrb. 8. 16.
3) Transact. amer. chem. Soc. 1. 181—185.

gibt ein Bild seiner Idee. Schaltet man parallel zu einem Widerstand von $^1/_{300}$ Ω zwei Voltameter, eines mit Platinelektroden und Schwefelsäure, welches nur Strom hindurchläßt, wenn mehr als 300 Ampere durch den Widerstand gehen, wenn also die Spannung an den Platinelektroden mehr als 1 Volt beträgt (?!), das andere mit einer Zersetzungsspannung seines Elektrolyten von 1,33 Volt, welches also nur Strom durchläßt, wenn mehr als 400 Ampere durch den Widerstand gehen, so kann man an den entwickelten Gasen sehen, wieviel Strom im ganzen hindurchgeflossen ist und wie lange Zeit der Strom zwischen 300 und 400 Ampere resp. über 400 Ampere stark war. Bei geeigneter Wahl der Elektroden und des Elektrolyten meint Verf. eine genaue Registrierung der Stromverhältnisse erreichen zu können. Das Beispiel ist jedenfalls schlecht gewählt, denn es ändert sich die Polarisation mit der Stromstärke, in Schwefelsäure ist sie stets größer als 1 Volt, Restströme fälschen das Resultat, und da es nur verhältnismäßig kleine Ströme sind, die durch das Voltameter gehen, so multiplizieren sich die durch Konvektionsströme und höhere Polarisation verursachten Fehler mit sehr großen Zahlen, besonders bei Strömen wenig über 300 Ampere. Ref. glaubt nicht, daß sich leicht eine Anordnung finden läßt, die diese Fehler vermeidet.

Widerstände und Apparate zur Widerstandsmessung. — W. Knobloch (Neuerung an Stöpselrheostaten[1]) will die Manipulation des Stöpselziehens beim Stöpselrheostaten dadurch vereinfachen, daß er neben der eigentlichen Stöpselschiene eine zweite Laufschiene anbringt; abgesehen von dem Laufkontakt kann man die Schiene durch Stöpsel mit den einzelnen Blöcken der Hauptschiene verbinden, und so Widerstände mit ihrer Hilfe kurzschließen.

Einen sehr einfachen und praktischen Widerstand zur Vernichtung von größeren Energiemengen beschreiben F. Haber und R. Geipert.[2] In einem Holzfaß hängt eine Metallspirale, innerhalb derselben ein Eisenstab, der in der Höhe verstellbar ist. Elektrolyt ist Sodalösung. Stromstärken von 3—400 Amp. lassen sich mit dem Widerstand auf 5—10 Amp. leicht regulieren.

Ein Wasserröhrenwiderstand für denselben Zweck wird ebenfalls von Haber und Geiper beschrieben.[3] Nickelinröhren von 0,25 mm Wandstärke sind parallel gespannt (Fig. 4) und von kaltem

1) Elektrot. Zeitschr. **23**. 132—133.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **9**. 5.
3) Ib. **9**. 6.

Wasser durchflossen. Gleitende Kurzschlußstücke (ein solches ist in Fig. 4 daneben abgebildet) erlauben in einer aus der Figur leicht ersichtlichen Weise, die vom Strom durchflossenen Rohrteile von Null bis zur vollen Rohrlänge zu variieren, wodurch Strom von großer Intensität sehr fein reguliert werden kann.

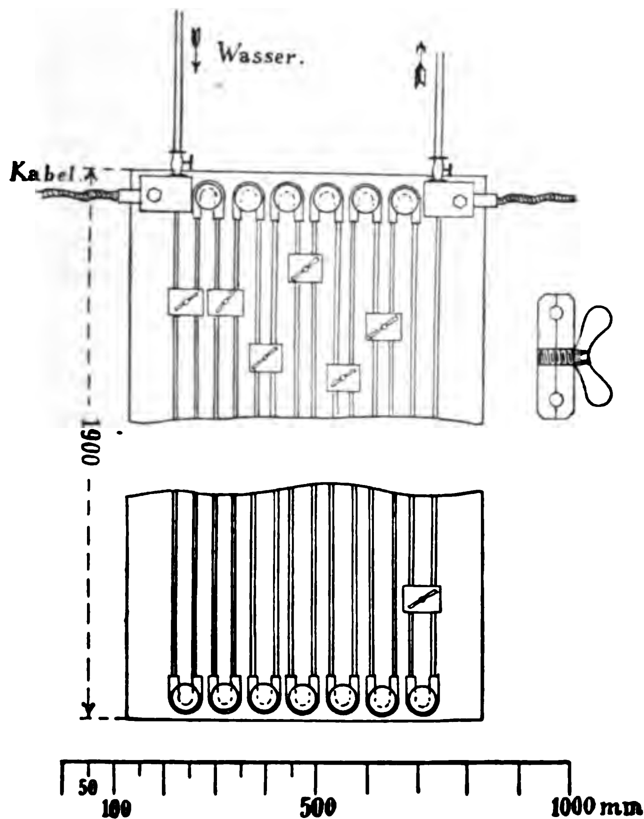


Fig. 4.

Ein ähnlicher Widerstand ist nach R. Lorenz[1] seit längerer Zeit in der Starkstromanlage des Laboratoriums in Zürich in Gebrauch. Statt der Nickelinröhren sind Messingröhren benutzt von 0,5 mm Wandstärke, die bis zu 1000 Amp. dauernd belastet werden können. In der Chemischen Fabrik Fürfurt sind solche Widerstände ebenfalls benutzt worden. Die Maschinen dort erregten sich erst bei 35 Volt. Sollten nun nur wenig Bäder von je 3,5 — 3,8 Volt eingeschaltet werden, so mußte ein Ballastwiderstand zugefügt werden.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 9. 58.

Dazu diente ein Zickzack von eisernen Wasserröhren, die unten, wie Fig. 5 zeigt, ein Abflußrohr und einen Kontakt hatten und so abgepaßt waren, daß bei normaler Stromstärke jede Windung soviel Spannung abdrosselte, wie ein Bad in normalem Betrieb. Das Wasser lief oben ein und durchströmte nur soviel Windungen, wie nötig waren, um im ganzen 35 Volt zu erhalten. — Übrigens wollen sich solche Widerstände in die Technik deshalb nicht recht einbürgern, weil leicht Kesselsteinbildung eintritt, auch Erdschluß durch die Wasserleitung zu befürchten ist. Beides dürfte sich aber nicht schwer vermeiden lassen.

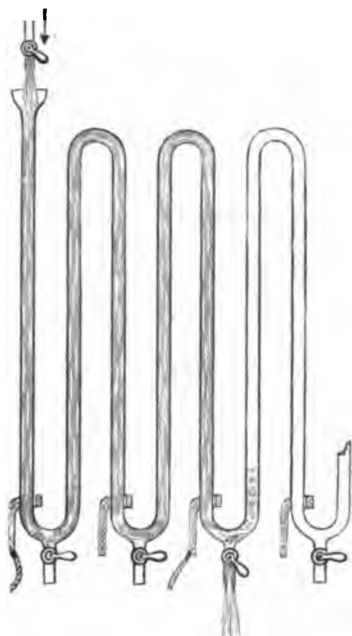


Fig. 5.

C. Hering beschreibt in einem Vortrag vor der Am. Inst. of Electr. Engin. ein flüssiges Potentiometer zur Bestimmung elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrominstrumenten.[1] Es besteht im wesentlichen aus einem langen Trog von bekanntem Querschnitt, gefüllt mit dem Elektrolyten. Elektroden sitzen am Ende des Troges, durch den ein Strom fließt, so daß zwischen ihnen ein gradliniger Potentialabfall herrscht. Zwei Elektroden, am besten aus Gold, unter keinen Umständen aus Platin, sind mit einer Stromquelle bekannter EMK verbunden, tauchen in den Elektrolyten und haben zwischen sich ein Galvanometer. Man schiebt die Goldelektroden so weit zusammen, bis durch das Galvanometer kein Strom fließt. Aus der Entfernung derselben und den übrigen bekannten Größen läßt sich der Widerstand des Elektrolyten dann leicht berechnen.

Die Wheatstonesche Brücke wird von Th. Bruger[2] dahin abgeändert, daß die Enden des Walzendrahtes mit einem Kurbelwiderstand verbunden werden, der so eingerichtet ist, daß er entweder ganz oder zum Teil zu einem oder dem andern Brückenzweig geschaltet werden kann. — Herschel C. Parker[3] (Die Prozentualbrücke und ihre Anwendung) fügt an den Brückendraht

1) Electr. World and Engin. **39**. 439.

2) Physik. Zeitschr. **3**. 374—376.

3) Proc. Am. Ass. **49**. 74—76 (1900).

von 1000 Teilstrichen Spulen, deren Widerstand das 19,6fache desjenigen des Drahtes ist.

C. H. Ayres[1] (Messung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen) hat den Befund von Haagn[2] bestätigt, daß der innere Widerstand einer Zelle von der Stärke des durch die Zelle fließenden Stromes abhängig ist. Die Meßmethode ist die Kohlrauschsche, unter Benutzung zweier Kondensatoren vor dem bekannten und dem gesuchten Widerstand, und ist derart, daß der Widerstand bei offenem und geschlossenem Stromkreis bestimmt werden kann. Verf. bespricht eingehend die Theorie seiner Brücke.

Das Kapillarelektrometer und seine Theorie. — Zunächst mögen einige neue Formen von Elektrometern beschrieben werden. P. Boley[3] konstruierte ein Kapillarelektrometer, das auch für

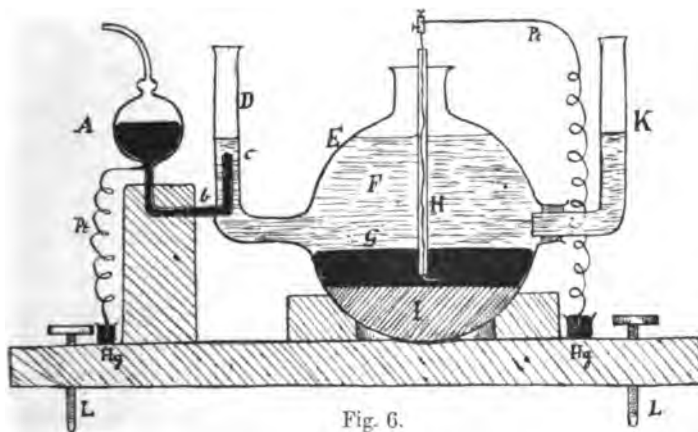


Fig. 6.

Amalgame brauchbar ist, mit denen das Lippmannsche Elektrometer nicht funktioniert, weil sie für die feinen Kapillaren zu wenig beweglich sind. Fig. 6 zeigt die neue Form. Von der Kugel *A* geht eine Glasröhre von 1 mm lichter Weite aus bis *c*. Kugel und Röhre ist mit dem zu untersuchenden Amalgam gefüllt, welches bei *c* eine Kuppe bildet, die mittels eines Mikroskopes beobachtet werden kann. Die Röhre *b* ragt in den Elektrolyten *F*, welcher die Kugel *E* und ihre Arme *D* und *K* füllt. *K* dient zum Entleeren. Der Boden der Kugel (letztere steht auf einem Holzgestell mit Stellschrauben *L*)

1) Physik. Rev. **14**. 17—37.

2) Jahrb. **4**. 197.

3) Compt. rend. **134**. 463—465; Journ. de Phys. (4) **1**. 384; L'Electricien **23**. 216—217.

ist mit Mastixharz *I* ausgegossen, auf welchem die große Quecksilberelektrode *G* (Durchmesser 12 cm) liegt. Aus ihr führt ein Draht *Pt*, gegen die Flüssigkeit durch eine Glasröhre *H* geschützt, zu dem einen Quecksilbernapf *Hg*, die andere Zuleitung *Pt* geht aus dem andern Quecksilbernapf *Hg* zu dem in *A* befindlichen Amalgam. Verf. hat den Apparat mit reinem Quecksilber und mit Silberamalgam geprüft und fand bei einer Weite der Röhre *b* von $^1/_2$—2 mm eine Empfindlichkeit von $0{,}3 \times 10^{-4}$ Volt, welche eine Bewegung des 1 mm starken Quecksilbertropfens von $^1/_8$ mm in einem hundertfach vergrößernden Mikroskop hervorbrachten. Bis $^1/_{100}$ Volt sind die Bewegungen der Kuppe proportional der Spannung. Verf. tauft das Instrument „électromètre à goutte libre". Er hofft mit ihm die wahren Potentialdifferenzen zwischen Amalgamen und Flüssigkeiten nach der Methode der größten Oberflächenspannung bestimmen zu können.

Im Anschluß an die Veröffentlichung von Boley macht L. Poincaré darauf aufmerksam (Über die Verwendung des Kapillarelektrometers für Messungen der wahren Potentialdifferenz zwischen Amalgamen und Elektrolyten[1]), daß er bereits 1891 ein Kapillarelektrometer beschrieben habe, mit dem er Potentialdifferenzen zwischen Amalgamen und Elektrolyten gemessen habe. Besonders hebt er folgende Beobachtung hervor: „Bemerkenswerte Eigenschaften, welche ich an Zinnamalgam bei Gegenwart von Schwefelsäure beobachtet habe. Für dieses Amalgam ist der Wert der elektromotorischen Kraft, welche der Kapillarkonstante ihr Maximum erteilt, Null bei gewöhnlicher Temperatur; es folgt daraus, daß wenn man ein Kapillarelektrometer mit diesem Amalgam konstruiert, man ein Instrument erhält, dessen Angaben unabhängig vom Vorzeichen der elektromotorischen Kraft sind."

Eine sehr einfache Form ist von L. Houllevigne[2] beschrieben worden (Bequemes Modell eines Kapillarelektrometers). Eine 1,25 mm weite Röhre steht an seinen Enden mit weiten Gefäßen in Verbindung; sie enthält die Lösung und in der Mitte einen Quecksilbertropfen, der sich beim Anschalten einer EMK bewegt. Die weiten Gefäße enthalten Platinelektroden, die an die zu messende Stromquelle geschaltet werden, in Schwefelsäurelösung. Die Empfindlichkeit soll bis zu 0,0005 Volt betragen.

---

1) Compt. rend. **134**. 527.

2) Journ. de Phys. (4) **1**. 382—383; Beiblätter **27**. 269.

Ein neues Kapillarelektrometer von G. J. Burch[1] ist in Fig. 7 dargestellt. Der Träger *A* aus Ebonit ist der Länge nach in zwei Hälften geschnitten und trägt Nuten, in denen die Elektrometerkapillare *C* und das U-Uhr *D* ruhen, sowie die Schrauben *G*, *F* und *E*, mit denen die Röhren festgeklemmt werden. Mit Hilfe der Justierplatte *K*, die an irgend eine senkrechte Wand angeschraubt wird, und der Welle *L*, durch die der Träger *A* an *K* befestigt ist (zwischen *A* und *K* ist ein 3 mm breiter Raum gelassen, damit man *A* um *L* etwas drehen kann), läßt sich die Kapillare senkrecht zu der optischen Achse des Fernrohrs oder parallel zu der Platte des photographischen Apparates, wenn die Elektrometerkurve photographiert werden soll, einstellen. Das Wesentliche an dem Elektrometer ist die eigenartige Konstruktion des Troges, die den Zweck hat, eine bequeme mikroskopische Beobachtung zu erlauben. Ein Stück gewöhnlichen Glimmers wird wie Fig. 8 ausgeschnitten (wenn nötig, mehrere Lagen), auf der einen Seite wird ein Stück aus dem besten durchsichtigen Glimmer, zugeschnitten nach Fig. 9, mit Platindrahtösen befestigt. Das Ganze wird, wie Fig. 7 zeigt, mit Hilfe von kleinen Platinketten an *A* angehängt und die Kapillare so eingestellt, daß sie in die Nute des Glimmerblattes von Fig. 8 hineinragt. Die Glimmerplatte wird mit 25 prozentiger Schwefelsäure angefeuchtet, und nun ein mikroskopisches Deckglas drauf gelegt, welches auf den

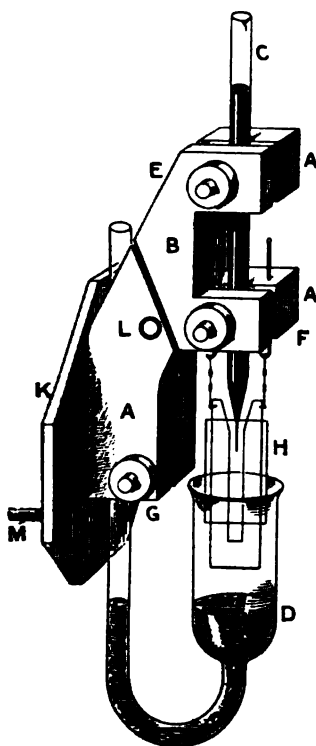


Fig. 7.
$^1/_2$ natürl. Größe.

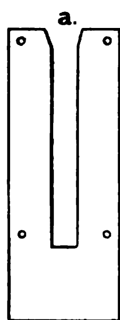


Fig. 8.

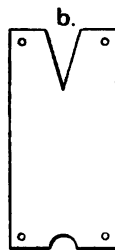


Fig. 9.

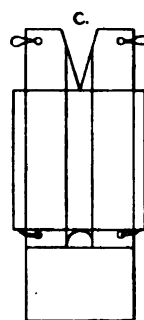


Fig. 10.

$^1/_1$ natürl. Größe.

1) Electrician 50. 357—358.

untern Platinösen steht und an der Glimmerplatte durch Adhäsion festgehalten wird, wie Fig. 10 zeigt. Die Kapillare wird nun so eingestellt, daß sie sich an das Deckglas anlegt. Nun wird der Trog *D*, der so lange gesenkt und beiseite gedreht war, so gehoben, daß der Raum zwischen der klaren Glimmerplatte und dem Deckglas sich mit Schwefelsäure füllt, und das Elektrometer ist zum Gebrauch fertig. Verf. gibt eingehende Vorschriften über die Montierung und Demontierung, die im Original nachgelesen werden müssen. Der Apparat soll vorzüglich funktionieren, doch sind keine Zahlen mitgeteilt.

S. W. J. Smith[1] hat an dem gewöhnlichen Kapillarelektrometer (zwei weitere Tuben, die durch eine Kapillare verbunden sind) eine Abänderung angebracht, die das gefüllte Instrument transportabel macht und die Luft daraus abzusaugen gestattet. Die beiden weiteren Röhren sind oben zugesiegelt und tragen dicht unter dem Verschluß je ein Abzugsrohr, das mit einem dritten Bassin in Verbindung steht, so daß sich die Schwefelsäure an den beiden Seiten frei bewegen kann. Den dreidrähtigen Druckschlüssel, der dazu dient, bei leichtem Druck erst die Elektroden des Elektrometers kurz zu schließen und bei weiterm Druck sie an die zu untersuchende EMK zu schließen, der aber mehrere Mängel aufweist (ist er aus Messing, so gibt er oft schlechten Kontakt, sind Platinplättchen angebracht, so treten oft Thermoströme auf, auch bringen Druckschlüssel stets Erschütterungen des Elektrometers mit sich), ersetzt er durch einen Quecksilberschlüssel. Ein U-Rohr enthält die drei Zuleitungen eingeschmolzen, ist z. T. mit Quecksilber gefüllt und mit dem einen Ende mit einem Druckluft-Gummiball verbunden; mit geringem Druck bringt man die beiden ersten Drähte in Kontakt (Elektrometerkurzschluß), mit etwas stärkerem die beiden letzten (Anschluß an die Meßanordnung). Das Instrument soll so, mit einem 50fach vergrößernden Mikroskop beobachtet, $^1/_{10000}$ Volt leicht erkennen lassen. — In der sich an diesen Vortrag von Smith anschließenden Diskussion macht Lehfeldt darauf aufmerksam, daß Onnes bereits einen ähnlichen Quecksilberschlüssel empfohlen hat, bei dem aber die Kontakte nicht durch einen Druckball, sondern durch Kippen des U-Rohres hergestellt wurden.

G. Lippmann gibt eine Vorschrift über die Beobachtung einer Quecksilberkuppe mit Hilfe eines horizontalen Licht-

1) Electrician 50. 388—389.

strahls.[1] Die mikrometrische Beobachtung einer Quecksilberkuppe bei zerstreutem Licht wird dadurch ungenau, daß an seitlichen Stellen der Kuppe häufig Reflexlichter auftreten und zu Täuschungen Anlaß geben. Erleuchtet man dagegen das Instrument, z. B. das Kapillarelektrometer, durch einen horizontalen Lichtstrahl, geliefert durch eine Lichtquelle, die ungefähr in der Verlängerung des Fernrohres steht, so erscheint die Quecksilberkuppe schwarz gegen den hellen Hintergrund, und man kann die Stellung der Quecksilberkuppe auf nahezu $^1/_{200}$ mm genau ablesen.

Über die Selbstentladung von Kapillarelektrometern hat G. J. Burch einige Versuche veröffentlicht.[2] Die meisten Elektrometer ändern bekanntlich, wenn sie geladen sind, beim Stehen freiwillig ihre Meniskusstellung, es findet Selbstentladung statt. Beruht dieselbe hauptsächlich auf einer Konvektion, so folgt daraus, daß zur Aufrechterhaltung der Ladung stets ein schwacher Strom während der Messung durch das Elektrometer fließt. Verf. fand jedoch, daß dies nicht der Fall ist, wenn bei den Apparaten für sorgfältige Isolation Sorge getragen ist, sondern daß die Selbstentladung Folge von Isolationsfehlern zu sein pflegt. Er gibt eine Anzahl einschlägiger Beobachtungen wieder und schließt daran Messungen der Ladungskapazität von einigen Elektrometerformen.

Zur Theorie des Kapillarelektrometers ist vor allen eine Arbeit von J. J. van Laar über die Asymmetrie der Elektrometerkapillarkurven[3] zu nennen. Nennt man Δ_0 das absolute Potential einer Quecksilberfläche gegen eine an Merkurosalz gesättigte Salzlösung (in normalem Zustande ist Δ_0 negativ, das soll in diesem Falle heißen, die Lösung ist negativ gegen das Quecksilber geladen), nennt man ferner E eine an eine Kapillarektrometeranordnung (große Quecksilberfläche gegenüber einer kleinen) gelegte EMK, so ist

$$\Delta = \Delta_0 + \varepsilon = \text{dem neuen Potential} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

welches die kleine Fläche durch die Einwirkung von E angenommen hat, infolge von Konzentrationsverminderung der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in ihrer Nähe; die große Elektrode bleibt dabei praktisch ungeändert, d. h. behält ihr Potential Δ_0. Da Δ_0 negativ ist, wird Δ durch Vergrößerung von E erst Null, dann positiv. Verf. leitet zwei Beziehungen ab, nämlich $\Delta = f(c_{Hg_2^{\cdot\cdot}})$ und $\gamma = f_1(\Delta)$, wo γ die Ober-

1) Compt. rend. **135**. 831—832.

2) Electrician **49**. 235—236.

3) Versl. Akad. van Wet. **1901/02** 753—768; Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. **385—398**.

flächenspannung des Hg ist, und c_{Hg_2}·· die Konzentration der Hg-Ionen. Die erste Funktion wird bekanntlich durch die Nernstsche Formel gegeben, die jedoch die Änderung der Kapillarenergie mit der Oberflächendichte der Ladung natürlich unberücksichtigt läßt. Für die weiteren Rechnungen sind folgende Bezeichnungen gewählt:

μ_1 des thermodynamische Potential von 2 Hg im Quecksilber,
μ_2 „ „ „ „ $Hg_2^{··}$ in der Lösung,
$\mu_1 - \mu_2 = \mu_{12}$,
V_1 das elektrische Potential des Hg,
V_2 „ „ „ der Lösung, also
$V_1 - V_2 = \Delta$,
$\varphi \cdot s$ = Kapillarenergie (s = Oberflächengröße),
$\omega = s/l$ die Oberflächendichte der Ladung,
$\varepsilon_0 = 96580$ Coulombs.

Es ist dann:

$$\frac{\mu_{12}}{2\varepsilon_0} + \Delta - \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

$\frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$ ist für die Asymmetrie der Kapillarkurve von Bedeutung. Vernachlässigt man es, so ist die Gleichung (2) identisch mit der Nernstschen Formel.

$$\Delta = 0{,}0001\, T \log^{10} \frac{C}{c}.$$

Für Quecksilber ist die Gleichgewichtskonzentration $C = 10^{-33,7}$ normal (= der Lösungstension in Atmosphären), d. h. wenn die $Hg_2^{··}$-Konzentration $c = 10^{-33,7}$ normal ist, so ist $\Delta = 0$. Bei $c = 1$ ist $\Delta = -0{,}980$, bei der äußerst kleinen Konzentration der $Hg^{··}$-Ionen in $^1/_{10}$ normal KCl ist $\Delta = -0{,}616$.

Um γ als Punktion von Δ oder ω zu erhalten, läßt man die Oberfläche s sich virtuell um ds vergrößern. Setzt man $\Delta = -k\omega$, so erhält man die Gleichung (3)

$$\gamma = \varphi\omega - \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} - k\omega^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (3)$$

gleichgültig, ob Δ positiv oder negativ ist, d. h. ob in der Nähe der Grenzschicht in der Lösung Anionen oder $Hg_2^{··}$-Ionen im Überschuß vorhanden sind. In beiden Fällen wird aber $\omega \frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$ verschiedenen Wert annehmen, denn es wäre Zufall, wenn die Energieänderung in der Grenzschicht infolge der Hinzufügung von unendlich kleinen $Hg^{··}$-Mengen dieselbe wäre, wie durch Hinzufügen von äquivalenten

Anionenmengen. Nimmt man an, daß ein Unterschied vorhanden ist (vgl. S. 40), so folgt, daß die Parabeln des aufsteigenden und des absteigenden Astes verschieden sein müssen.

Um dies zahlenmäßig zu zeigen, leitet Verf. zunächst eine Gleichung für die Funktion $\gamma = f(E)$ ab, die die Form

$$\gamma = a + bE - cE^2$$

annimmt. Verf. berechnet die Werte von a, b und c aus einer Versuchsreihe von Smith[1] für den absteigenden Ast von $E = 0{,}616$ Volt $= -\Delta_0$ (s. o.)

$$\gamma = 31{,}508 - 2{,}503\,\Delta - 8{,}651\,\Delta^2$$

und vergleicht die aus den Zahlen ermittelten γ-Werte mit der Beobachtung. Die Abweichungen sind (mit einer Ausnahme) bei allen 13 Berechnungen nirgends größer als $^1/_6\,\%$. Für den aufsteigenden Ast ergibt sich auf gleiche Weise

$$\gamma = 31{,}508 - 1{,}462\,\Delta - 18{,}320\,\Delta^2.$$

Auch hier bleibt der Unterschied zwischen $\gamma_{ber.}$ und $\gamma_{beob.}$ innerhalb $^1/_2\,\%$. Die Parabeln decken sich nicht. Der aufsteigende Ast

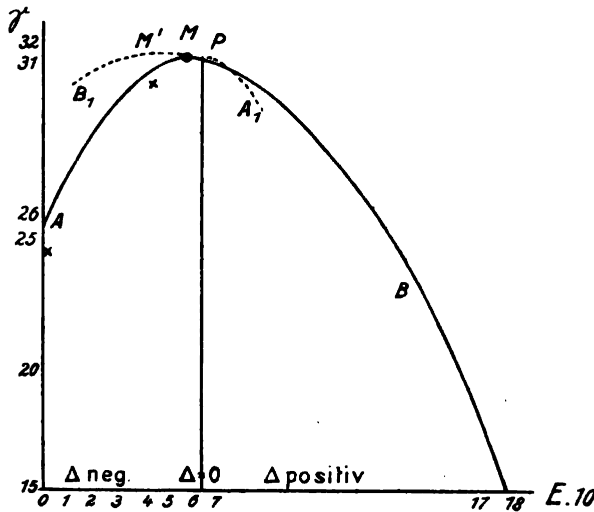


Fig. 11.

hat ein Maximum. Dort ist $E_m = 0{,}577$ Volt und $\gamma_m = 31{,}54$. Beim absteigenden Ast gibt es kein Maximum, dasselbe würde erst bei negativem Δ auftreten. Das Maximum fällt aber nicht zusammen mit dem Wert, wo $\omega = 0$ ist (bei 0,616 Volt), sondern liegt bei 0,577 Volt,

1) Jahrb. 7. 50.

also 40 Millivolt verschoben. Bei anderen Beispielen kann der Unterschied natürlich größer oder kleiner werden. Fig. 11 läßt die Verhältnisse am besten erkennen. $A\ M\ P\ A_1$ ist die aufsteigende Parabel, mit dem Maximum bei M, $B\ P\ M'\ B_1$ ist die absteigende Parabel, deren Maximum bei M' liegen würde. Bei P schneiden sich beide Parabeln; da ist $\Delta = 0$ und $\gamma = 31{,}508$. Die wirklich durchlaufene Kurve ist $A\ M\ P\ B$. Aus dieser berechneten Kurve fallen die Werte von Smith nur bei $E = 0$ und $E = 0{,}408$ Volt (×) heraus. Eine der wichtigsten Folgerungen dieser Betrachtung ist die, daß das Kapillarelektrometer von Lippmann für eine genaue Bestimmung von Potentialunterschieden zwischen Metall und Elektrolyt nicht tauglich ist.

Von F. von Lerch liegt eine Untersuchung über Oberflächenspannung und Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel[1] vor. Die Oberflächenspannung von Quecksilber in einem Elektrolyten wird durch jeden Zusatz, der die Quecksilberionenkonzentration ändert, verändert, doch veranlassen, wie Craw gefunden hat, auch andere Zusätze, z. B. Hydrochinon, Phenol, Zucker, Glycerin zum Elektrolyten, starke Änderungen der Kapillarspannung Quecksilber/Elektrolyt, doch nur bei Zusatz großer Quantitäten. Verf. untersuchte die Oberflächenspannungsänderung an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel durch Zusatz eines zwischen beiden verteilten Elektrolyten. Eine an einem Platindraht hängende und mit dem einen Stoff gefüllte Kapillare taucht mit dem unteren Ende in die andere Flüssigkeit; die Standhöhe der ersteren in der Kapillare ist ein Maß der Oberflächenspannung. Wird ein Elektrolyt hinzugegeben, so bildet sich an der Grenzfläche der beiden Lösungsmittel wegen des verschiedenen Verteilungskoeffizienten der Ionen eine elektrische Doppelschicht aus, die die Berührungsfläche zu dehnen sucht, also erniedrigend auf die Kapillarspannung wirkt. Säuren und Basen wirken stark erniedrigend, neutralisiert man eine Base, die zwischen beiden Lösungsmitteln verteilt ist, mit Säure oder umgekehrt, so nimmt die Steighöhe zu bis zu einem Maximum, das mit dem Neutralisationspunkt zusammenfällt; denn die Neutralsalze haben einen viel geringeren Einfluß als Basen und Säuren, so daß OH'- und $H^{\cdot}$-Ionen vielleicht hauptsächlich die Ursache der Doppelschicht sind. In folgender Tabelle ist α die Steighöhe, und c die Konzentration der zugesetzten Elektrolyte. Als Flüssigkeiten dienten Benzol und Wasser.

1) Ann. d. Physik (4) 9. 434—441.

Essigsäure		NaOH		NaOH + CH_3COOH		
c	*α*	*c*	*α*	c_{NaOH}	c_{CH_3COOH}	*α*
0	32,3	6	32,3	0,085	0,005	29,0
0,00046	32	0,00044	32,1	0,086	0,043	29,5
0,01	30,9	0,0183	31	Spur alkalisch		31,6
0,105	30,1	0,07	26,0	Umschlag		32,3
0,4	28,0	0,19	21,1	Spur sauer		31,8
1,8	21,1	0,27	20,6	0,051	0,075	31,7
				0,031	0,098	30,5

Verf. baute nunmehr einen Kapillarelektrometer, in dem das Hg durch Wasser, die Flüssigkeit durch Benzol ersetzt wurde. Wie zu erwarten war, verschob sich der Wassermeniskus unter dem Einfluß minimaler Ströme am stärksten dann, wenn Säuren und Basen, die nach obigem die größte Wirkung auf die Berührungsoberflächenspannung haben, in den beiden Phasen gelöst wurden. Die Effekte sind aber sehr klein. Ferner fand Verf., daß ein in einer Kapillare liegender Benzoltropfen unter dem Einfluß einer Spannung wandert, wenn dem umgebenden Wasser eine Base zugesetzt wird. Mit der Endosmose hat diese Wanderung nichts zu tun, da die Wanderung von der Natur des gelösten Stoffes abhängt.

Von einer Arbeit von F. C. Cottrell über einen Entwurf zu einer Kapillarelektrometertheorie[1] können wir nur den Titel erwähnen, weil uns das Original nicht zur Verfügung steht, Ref. auch kein Referat darüber auffinden konnte.

M. Gouy hat seine Untersuchungen über die Wirkung von organischen gelösten Stoffen auf die Elektrometerkurve fortgesetzt.[2] Wie dort gezeigt worden war, erniedrigen Zusätze von organischen Körpern das Maximum. Verf. untersuchte nunmehr die reinen Stoffe[3], die nicht mehr Wasser enthielten als zur Stromleitung erforderlich ist, und zwar Methylalkohol, tertiären Butylalkohol, Aceton, Harnstoff, Saccharose und Pyridin. Das Maximum der Elektrometerkurven wird um so weiter herabgedrückt, je wirksamer die betreffenden Stoffe in gleicher Richtung in verdünnten Lösungen sind. In einer späteren Arbeit untersuchte Gouy die elektrokapillaren Wirkungen von organischen Basen und ihren Salzen.[4] Sind die Basen an sich ohne Wirkung auf die

1) Rep. Brit. Ass. Glasc. **1901**. 548—549.
2) Jahrb. **8**. 31.
3) Comp. rend. **133**. 1301—1303.
4) Ib. **134**. 1305—1307.

Kapillarkurve, so geben gleichsäurige Salze dieser Basen fast gleiche Kurven. Im allgemeinen haben Basen eine um so größere Wirkung, je komplexer ihr Molekül ist. Stammen die Salze von aktiven Säuren ab, so wirken sie auf den aufsteigenden, stammen sie von aktiven Basen ab, auf den absteigenden Ast erniedrigend. Das Maximum wird von starken Basen stärker erniedrigt als von ihren Salzen. Diese verschiedene Wirkung der verschiedenen Ionen bestätigt die von Smith (S. 36) gemachte Annahme, daß das Glied $\omega \frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$ in seiner Gleichung 3 abhängig von der Natur der in der Grenzschicht der Lösung vorhandenen überschüssigen Ionen ist.

Sonstige Meßinstrumente. — H. Armagnat (Appareils à mesures) bespricht[1] das Normalelement von Tinsley, thermische Wattmesser von Bauch, Apparate nach Kelvin, Registratoren von Montgomery-Wadell, und ein Faradmesser von Willyoung. Letzterer, wie ein Rheostat mit zwei Kurbeln in einen Kasten gebaut, soll zur schnellen Messung von Kapazitäten dienen. Da aber der Kapazitätenkasten, wie der Verf. hervorhebt, doch wohl recht unsichere Messungen zuläßt, so mag von einer Beschreibung hier abgesehen werden. Zwei Zweige der Wheatstoneschen Brücke werden von zwei Widerstandssätzen, die beiden anderen von einer Normalkapazität und der zu messenden gebildet. Ein Telephon soll als Nullinstrument dienen. Der Strom wird von einem Induktorium geliefert.

M. Maclean[2] beschreibt an der Hand vieler Abbildungen eine große Anzahl Meßinstrumente nach Lord Kelvin. — A. Raps bringt einen zusammenfassenden Artikel über elektrische Messungen und Meßinstrumente.[3] — Kollert leitet die Theorie der Hitzdrahtgalvanometer[4] ab. Es muß die Kurve, die die Funktion des reziproken Wertes des Quadrates der Stromstärke und des reziproken Wertes des Ausschlages darstellt, eine gerade Linie sein, was Verf. an einigen untersuchten Instrumenten bestätigt fand. — C. E. Mendenhall und C. W. Waidner[5] berechneten die Form und Größe des Magneten, der einem Thomsonschen Vierrollen-Galvanometer die größte Empfindlichkeit verleiht.

---

1) Éclair électr. **32**. 242—247.

2) Journ. of Inst. of El. Engin. **31**. 117—137 (1901).

3) Zeitschr. d. Österr. Archit.- und Ingen.-Vereins Beil. zu Heft 27, 28 und 29 **1902**.

4) Elektrot. Zeitschr. **23**. 384—386.

5) Journ. of Science **12**. 249—262 (1901); Beibl. **26**. 308.

Ein neues, einfaches Galvanometer beschreibt W. Einthoven.[1] Ein von dem zu messenden Strom durchflossener versilberter Quarzfaden liegt in einem starken magnetischen Feld (30000 cm/g/sec) und ist schwach gespannt. Der Stromdurchgang veranlaßt eine Ablenkung, die auf optischem Wege 400fach vergrößert wird. Die Schwingungsdauer beträgt nur 0,003 Sekunden. Der Widerstand ist etwa 20000 Ω, die Empfindlichkeit etwa $1{,}8 \times 10^{-10}$ Amp.

Die Hitzdrahtgalvanometer von Levi u. Co.[2] sind einfache Hitzdrahtinstrumente, deren Zeiger auf einer sich abwickelnden Papierrolle schreiben, ähnlich wie bei den Temperatur- und Atmosphärendruck-Registrierapparaten. W. Volkmann beschreibt einen einfachen Nebenschlußkasten für Drehspulengalvanometer.[3] Die Anordnung erfüllt folgende Bedingungen: Die Empfindlichkeit wird auf $^1/_{10}$-n. herabgedrückt, die Dämpfung bleibt ungeändert und ebenso der Widerstand des Stromkreises. Der Kasten hat sechs Stöpsellöcher, von denen immer drei gestöpselt werden. Je nachdem man die zu stöpselnden Löcher wählt, ändert sich die Empfindlichkeit um das 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} .... bis 10^{-7}-fache.

Osmotische Membran. — Die Versuche von Morse, hohe osmotische Drucke mit größerer Genauigkeit direkt meßbar zu machen[4], sind von H. N. Morse und J. C. W. Frazer (Die Zubereitung von Zellen für die Messung hoher osmotischer Drucke[5]) fortgesetzt und zu einem vollen und schönen Erfolg durchgeführt worden. Unter Anwendung bedeutender konstruktiver Hilfsmittel ist es ihnen gelungen, osmotische Zellen zu präparieren und so haltbar zu montieren, daß Drucke bis etwas über 31 Atm. erreicht werden konnten. Die Zellen wurden aus hart gebrannter Porzellanmasse speziell für diese Versuche hergestellt, ihre Wandstärken waren 4 mm und 8 mm; die druckdichte Anmontierung eines Rohrfortsatzes, der zur Aufnahme der Hauptmenge der Lösung diente und schließlich ebenfalls aus (auf der Drehbank bearbeitetem) Porzellan gewählt wurde, brachte viele Schwierigkeiten. Dieselben wurden in geschickter Weise überwunden. Da vorläufig nur beabsichtigt war, die Grenzen der Druckfestigkeit dieser Zellen zu ermitteln, wurde auf die Aus-

---

1) Arch. Neerl. (2). **6**. 625—633; Beibl. **27**. 194.
2) Electrician **48**. 790.
3) Ann. d. Phys. (4) **10**. 217—222.
4) Jahrb. **8**. 36.
5) Amer. chem Journ. **28**. 1—23; Referat von Abegg, Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 914—915.

führung von eigentlichen Messungen noch kein Gewicht gelegt, doch ergaben die mit $^1/_2$-n. und 1-n. Rohrzuckerlösung geglückten Versuche — oft treten natürlich auch infolge von Platzen oder Leckwerden Mißerfolge ein —, daß der osmotische Druck (bei 20°) der ersteren Lösung zwischen 13,4 und 13,8, der letzteren über 31,4 Atm. liegt, während aus Arrhenius' Gefrierpunktsmessungen sich sehr naheliegende Zahlen für diese vom Avogadro-van't Hoffschen Gesetz nach beiden Methoden so gleich stark abweichende Substanz berechnen. Interessant zu bemerken ist, daß die Zeit zur Erreichung der Maximaldrucke gerade bei den dichtest schließenden Zellen gar nicht sehr lang ist, so daß bei der besten Membran der Druck von 31,4 Atm. in weniger als zwei Stunden erreicht wurde. Mit der Morseschen Konstruktion ist einem der brennendsten Bedürfnisse der physikochemischen Experimentierkunst abgeholfen worden. Die Verff. beabsichtigen nunmehr, osmotische Druckmessungen in größerer Zahl auszuführen, sowie auch andere Membranen als die aus Ferrocyankupfer auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Als Ergebnis von rein chemischem Interesse fand sich noch, daß die unter Druck gewesene Zuckerlösung merkliche Spuren von Inversion aufwies.

Wasserstoffentwicklungsapparat. — Will man aus den verbreiteten chemischen Wasserstoffentwicklungsapparaten reinen Wasserstoff erhalten, so ist eine große Menge von Waschflaschen nötig, auch hat man den Wasserstoff nicht unter konstantem Druck. M. Vices und J. Ladabut[1] haben deshalb einen billig arbeitenden elektrolytischen Wasserstoffentwickler für die allgemeine Laboratoriumspraxis konstruiert, dessen Bedienung nur in zeitweiligem Nachfüllen von Wasser besteht, was ohne Abmontierung des Apparates geschehen kann, und der chemisch reinen Wasserstoff (nach Entfernung der Feuchtigkeit durch eine Trockenröhre) liefert. Fig. 12 stellt den Apparat dar. Er besteht aus einem Glasgefäß, das mit dem Elektrolyten (30 prozentige Lösung von Natriumhydroxyd) gefüllt ist und in das eine Glasglocke taucht, die die Nickelkathode enthält, während die Nickelanode die Glasglocke umgibt. Die Glocke läuft in eine Röhre mit Dreiweghahn aus. Die Anodenflüssigkeit ist mit einer Ölschicht bedeckt, um das Verdunsten zu verringern. Die Glocke funktioniert wie der Kippsche Apparat, die Flüssigkeit steigt nicht höher als nötig ist, um das Gas in der Geschwindigkeit nachzuliefern, wie es verbraucht wird, und nach der Fläche, mit der die Kathode in die

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32. 464—468.

Flüssigkeit taucht, reguliert sich der durch den Apparat fließende Strom (3—10 Amp.). Mit 3 Amp. erhält man für die meisten Zwecke reichlich genug Wasserstoff, nämlich 20 ccm in der Minute. Wird der Dreiweghahn geschlossen, so hört der Strom von selber auf, weil die Flüssigkeit so weit zurückgedrängt wird, bis sie die Kathode nicht mehr berührt. Um Funkenbildung zu vermeiden, die unangenehm werden kann, wenn in der Zentrale, von der der Apparat gespeist wird, ohne Meldung die Pole vertauscht werden, ist noch eine Nickelstabkathode angebracht, die in einem Porzellanschälchen endigt und etwas tiefer hinabgeht als die Zylinderkathode. Die Stromunterbrechung findet so auf dem Rand der Schale zwischen zwei Flüssigkeiten statt, und zwar langsam, weil die Benetzung des Randes langsam verschwindet.

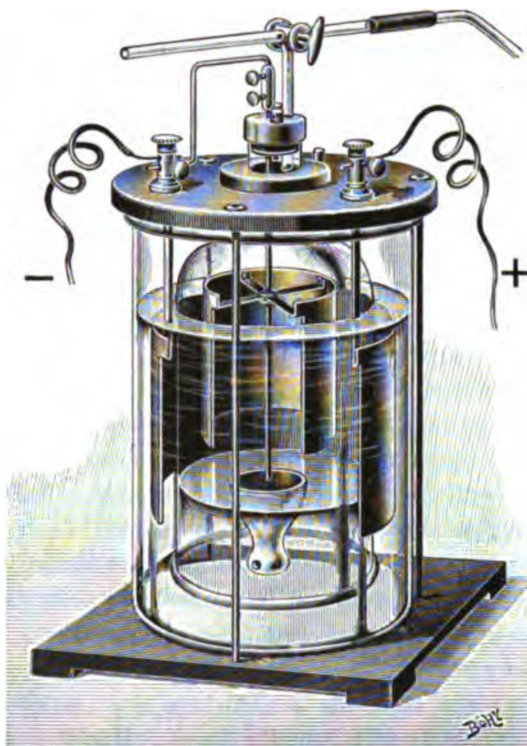


Fig. 12.

Elektroden. — Holtz[1] hat eine Neuerung an Elementelektroden angegeben, die das Verbiegen und Brechen der Platinelektroden vermeiden und die Klemmen vor Säure schützen soll. — Für Akkumulatorenmessungen eignen sich zwei Elektroden, von C. Liebenow beschrieben[2], von denen die eine ein Kadmiumblech ist, das in einen Hartgummirahmen eingesetzt ist, das auf den Rand der Akkumulatorenplatte aufgesetzt wird zur Messung seiner Potentialdifferenz gegen die Akkumulatorplatte, während die andere ein Gefäß aus Pukallmasse ist, das eine Kadmiumamalgamelektrode

1) Zeitschr. f. phys. u. chem. Unt. **15**. 159.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 618 u. 619.

enthält und mit einer Lösung von Kadmiumsulfat in Akkumulatorsäure gefüllt ist; letztere Elektrode wird zur Messung in die Säure getaucht.

Elektroanalytische Apparate. — F. Hanaman[1] hat einen kompendiösen Apparat konstruiert, der dem „Übelstand" abhelfen soll, daß für jede Elektrolysierzelle mehrere getrennte Nebenapparate — Widerstandskasten, Einschalter für Meßapparate usw. — erforderlich sind, die viel Raum einnehmen (und deren Drahtverbindungen man von außen übersehen kann), das Ganze ist deshalb in einen Kasten vereinigt. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. Allgemein sei bemerkt, daß dergleichen Apparate für technische Zwecke und für Massenanalysen große Dienste leisten können — auch dieser, denn er ist recht sinnreich ausgedacht —, daß es aber für Unterrichtslaboratorien doch wohl vorteilhafter ist, die Schüler sich aus den einzelnen Hilfsapparaten ihr Schaltungsschema selber aufbauen zu lassen, und ihnen nicht nur zwei Klemmschrauben und eine Kurbel anzuweisen, im übrigen aber keine Anforderungen an Nachdenken zu stellen. Dem Ref. wäre auch ein solcher Apparat für Massenanalysen nicht angenehm, ebensowenig wie es in die Wand eingemauerte Schaltungsbretter sind, an denen man nur nach dem Schema f schalten darf.

F. Kryž hat ein Elektrolysenstativ mit Mikrometerbrenner konstruiert[2], das dem Classenschen Stativ insofern ähnlich ist, als es einen Ring für den Aufsatz der Platinschale hat und einen Arm darüber zum Halten der Anode. Das Ganze ist aber an einer wagerechten Ebonitstange befestigt, die in jedes Stativ eingeschraubt werden kann; außerdem besitzt es eine seitliche, mit dem Ring verbundene Stange, auf welchem ein zweiter Kathodenhalter verschiebbar angebracht ist, damit man das Stativ auch für Elektrolysen im Becherglas benutzen kann.

Theorien.

Dissoziationstheorie und ihre Gegner. — Es gibt zwei Arten von Gegnern der Dissoziationstheorie. Die einen haben sich eine eigene Theorie gemacht, und bekämpfen jene, weil sie mit dieser nicht übereinstimmt. Die anderen bekämpfen die Dissoziationstheorie, weil und wahrscheinlich nur so lange wie sich ihre Be-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 398—401.
2) Österr. Chem. Ztg. 5. 125; 6. 74—75.

obachtungen nicht mit der Dissoziationstheorie ohne weiteres in Einklang bringen lassen. Zu letzteren gehört L. Kahlenberg, über dessen Gegnerschaft wir schon mehrfach berichtet haben. Derselbe ist im übrigen einer der eifrigsten Mitarbeiter auf dem Gebiet der physikalischen Chemie, und es ist deshalb interessant, seine Ansichten über diesen Zweig der Chemie zu hören. Er hat dieselben in einem Vortrag über physikalische Chemie niedergelegt.[1] Sein Gedankengang ist etwa folgender: Diejenigen Männer, die die Väter der wissenschaftlichen Chemie genannt werden müssen, waren gleichzeitig Physiker und Chemiker. Die Wissenschaften waren nicht getrennt, die Arbeitsweise war also physikalisch-chemisch. Erst später trennten sich beide Disziplinen. Die Chemiker richteten ihr Hauptaugenmerk auf die Darstellung und Entdeckung neuer Substanzen, das Studium ihrer Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung, während die Physiker unterdes außer anderem sich mit der Ausarbeitung feiner Meßmethoden beschäftigten. Es gab aber stets Forscher, die sich auf der Grenzlinie zwischen beiden hielten, und dies sind die eigentlichen Väter der physikalischen Chemie. Heute ist man im Begriff, die beiden Wissenschaften wieder zu vereinigen, es wäre aber richtiger, die aus diesem Bestreben entstandene Wissenschaft nicht physikalische Chemie sondern allgemeine Chemie zu nennen. Auf diese Forderung geht Verf. näher ein und beleuchtet dann die Wichtigkeit dieser allgemeinen Chemie für die biologische und physiologische Forschung. Zum Schluß spricht Verf. die Ansicht aus, daß alle Wissenschaft nur der Wohlfahrt des Menschengeschlechtes zu dienen habe: „Wissenschaft ist begrenzt in dem Sinne, daß sie für die Menschen da ist, nicht die Menschen für sie; wenn einst in ferner Zukunft das Leben auf unserem irdischen Wirkungskreis ausgelöscht werden wird, wird die Wissenschaft wahrlich wenig Wert mehr haben.“ Das glaubt Ref. nicht, und möchte deshalb diesem den wohl richtigeren Ausspruch entgegenhalten: „Suche die Wahrheit und frage nicht ob sie nützt.“

Über seine Einwände gegen die Arrheniussche Ionentheorie hat Kahlenberg in einem anderen Vortrage, Current Electrochemical Theories[2], eine Übersicht gegeben. Die Einwände sind hauptsächlich auf die scheinbaren Ausnahmen begründet, die andere Lösungsmittel gegen die die wässerigen Lösungen betreffende Theorie zu bilden scheinen. Bisher war Kahlenberg stets ein Gegner, mit dem sich rechten ließ. In vorliegender Arbeit aber versteigt er sich zu einer Bemerkung, die der

1) Anniversary Nmb. of Am. Chem. Soc. 1901. 117—120.
2) Transact. Amer. Electroch. Soc. 1. 119—127.

Ref. im Interesse des Verf. lebhaft bedauert, und die nicht unwidersprochen bleiben kann: „With regard to the energy changes that occur during electrolytic processes, there is little or no difference of opinion. It is well recognized that any explanation of electrochemical action must take cognizance of the laws of thermodynamics. In this connection the monumental work of Helmholtz on the electromotive force of the galvanic cell looms up in all its splendor, and the theory of Nernst appears after all but little more than an artificial reproduction of the ideas of the former.“ Es ist richtig, daß die Helmholtzsche Formel über die EMK „in all ihrem Glanz leuchtet“, daß aber die Nernstsche Formel eine „künstliche Reproduktion der Ideen der anderen“ ist, ist schon deshalb falsch, weil sie von ganz anderem Gesichtspunkte hergeleitet ist, einem Gesichtspunkt, der damals mit der Helmholtzschen Formel in keiner Beziehung stand. Daß die Beziehung zwischen beiden seither gefunden ist, ist nur mit Genugtuung zu begrüßen, aber eines leistet die Helmholtzsche Formel nicht, was die Nernstsche leistet, sie gibt uns kein Bild von dem Mechanismus der Stromerzeugung. Wie nur die Valenztheorie imstande war, uns die Grundpfeiler zu liefern, auf denen das glänzende Gebäude der organischen Chemie aufgebaut werden konnte, wie nur die Molekulartheorie und die kinetische Anschauungsweise es uns ermöglichten, die fruchtbaren Gesetze der Massenwirkung, die Zusammenfassung der Gesetze der Gase und der Flüssigkeiten zu finden, so hat uns nur die Nernstsche, nicht die Helmholtzsche Formel befähigt, die Vorgänge bei der Elektrolyse, die Reduktions- und Oxydationsprozesse, Metallabscheidung usw. so systematisch durchzuarbeiten, wie es geschehen ist. Wenn jemand den ganzen Aufbau, den wir der Molekulartheorie und Valenztheorie danken, uns ohne dieselben liefern könnte, z. B. festhaltend an der Kontinuität der Materie, so würden wir es mit der gleichen Freude begrüßen, wie wenn Kahlenberg von den sämtlichen Erscheinungen der Elektrochemie ohne Hypothese, d. h. nur mit Hilfe der Gesetze der Thermodynamik ein solches Bild entwerfen könnte, daß wir in ihr einen ebensoguten Ausgangspunkt für weitere Forschung hätten als in der Nernstschen Formel. Das hat aber Kahlenberg bisher nicht gekonnt!

Im übrigen sind die Arbeiten Kahlenbergs gerade für die Anhänger der Arrheniusschen Theorie von Wert, weil sie viele Anregungen zu interessanten Untersuchungen liefern. Im Berichtsjahre hat L. Kahlenberg wiederum eine Arbeit geliefert, mit der er die Grundlagen der Dissoziationstheorie zu erschüttern beabsichtigt:

Momentane chemische Reaktionen und die elektrolytische Dissoziationstheorie.[1]

Die Fragestellung ist, ob schnell verlaufende Reaktionen in elektrisch isolierenden Lösungen stattfinden, d. h. ob solche Reaktionen auch ohne das Vorhandensein von Ionen möglich sind. Es wurden 5prozentige Lösungen von Oleaten,



$$Cu(C_{18}H_{33}O_2)_2,\ Ni(C_{18}H_{33}O_2)_2 \text{ und } Co(C_{18}H_{33}O_2)_2$$

in Benzol, die schlechter leiten als Luft, zunächst mit metallischem Na, Mg, Zn und Al zusammengebracht; es fand keine Reduktion der Metalle Cu, Ni und Co statt. Die Molekulargewichte des gelösten Kupferoleates (theor. 625,6) sind nach Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen 2300 resp. 2650, das Oleat ist also polymerisiert. — Ferner wurde eine Lösung von wasserfreiem HCl in Benzol, die ebenfalls keine Leitfähigkeit zeigte, mit Karbonaten und einer Reihe von solchen Metallen, die sich in wässeriger Salzsäure lösen, zusammengebracht. Es fand nur mit Zink eine Reaktion statt, und zwar schneller als mit verdünnter wässeriger Salzsäure. Hält man in wässeriger Lösung Platin an das Zink, so erscheint das H_2 am Platin, in der Benzollösung ist das nicht der Fall. Die Lösung von Cu-Oleat gibt mit der HCl-Benzollösung sofort einen braunen Niederschlag von $CuCl_2$, auch die anderen Metalloleate reagieren unter Chloridausfällung, bei der Reaktion ändert sich aber die Leitfähigkeit nicht. Wie Chlorwasserstoff, wirkt auch $SnCl_4$, welches sich mit Benzol in allen Verhältnissen mischt, sowie PCl_3, $AsCl_3$ und $SiCl_4$. Alle sind aber Nichtleiter im Benzol. Überschuß des Fällungsmittels wirkt dem Massenwirkungsgesetz entsprechend erniedrigend auf die Löslichkeit der gefällten Substanzen. H_2S fällt aus den Oleaten die Metallsulfide sofort, aus $SnCl_4$ das Zinnsulfid langsam. Bringt man eine Benzollösung von trockenem HCl mit einer solchen von trockenem Ammoniak oder Pyridin zusammen, so scheidet sich sofort das betreffende Salz aus. — Verf. hofft durch diese Versuche, durch die er nachgewiesen hat, daß eine schnelle Reaktion auch stattfinden kann, wenn ungeheuer wenig Ionen vorhanden sind (wenn dieselben eben nur schnell genug nachgebildet werden), der Dissoziationstheorie eine Stütze entzogen zu haben. Die Dissoziationstheorie trifft er damit nicht, denn dieselbe fordert durchaus nicht, daß Reaktionen *nur* stattfinden, wenn Ionen vorhanden sind. Aber diejenigen Anhänger der Dissoziationstheorie, die *nur* an Ionenreaktionen glauben, werden hierdurch auch nicht vom Gegenteil überzeugt werden. Denn es gibt

1) Journ. of phys. Chem. 6. 1—14; Science 18. 542—543.

Ionenkonzentrationen, die sich auch mit den feinsten Meßmethoden nicht mehr nachweisen lassen, die aber genügen, um eine Reaktion schnell einzugehen, wenn nur die verbrauchten Ionen von den undissoziierten Molekülen schnell genug nachgeliefert werden, d. h. wenn die Dissoziationsgeschwindigkeit ebenso unmeßbar groß ist, wie die Ionenkonzentration unmeßbar klein. — Interessant sind die von Kahlenberg beobachteten Farbreaktionen der in Benzol gelösten Metalloleate. Die Lösung des Kupfersalzes ist grünlich blau, die des Nickels grün, des Kobalts dunkelrot, wie in wässeriger Lösung. Erhitzt man die rote Kobaltlösung in Toluol, so wird sie blau, beim Erkalten wieder dunkelrot, wie in wässeriger Lösung.

Ein anderer Gegner der Ionentheorie, den unsere Leser als solchen mehrfach kennen gelernt haben, J. Traube, entwickelt in einer Arbeit: Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung, Beitrag zur Theorie der Lösungen[1] eine neue Theorie über die Beziehung vom flüssigen Zustande zu dem gasförmigen, und knüpft daran eine Anwendung auf die Erscheinungen in Lösungen. Sein Gedankengang ist folgender: Die Moleküle sind zwei verschiedene Dinge, je nachdem sie in flüssigem Zustande sich befinden (Fluidonen) oder in gasförmigem (Gasonen), besonders das Volumen der beiden Molekülarten ist verschieden. Beide lösen sich bei Temperaturen unterhalb der kritischen beschränkt, bei höheren in allen Verhältnissen, so daß die kritische Temperatur ein Schnittpunkt zweier Löslichkeitskurven ist. Betrachtet man die Gasonen, so verteilen sich diese entsprechend ihrer Löslichkeit in der Flüssigkeit zwischen dieser und dem Gasraum, und zwar sind bei allen Lösungsmitteln beim Siedepunkt etwa 9 % Gasonen in der Flüssigkeit. Bringt man nun Zuckermoleküle dazu, so vereinigt sich ein solches mit einem Gason und macht es unfähig zur Verdampfung, woraus das Raoultsche Gesetz erfolgt. Denn nimmt man an, daß in einem Zeitmoment ein Teilchen des Gelösten immer nur ein Teilchen Gason bindet, so verhält sich der Dampfdruck der Gasonen in der Lösung zu dem in der reinen Flüssigkeit wie $N - n : N$, wo N die Anzahl Gasonen in der reinen Flüssigkeit, n die Anzahl der durch die Auflösung festgelegten Gasteilchen = der Anzahl der gelösten Moleküle ist. Da aber die Gesamtzahl der Gasonen in allen Flüssigkeiten beim Siedepunkt dieser Flüssigkeiten dieselbe ist, so ist die relative Dampfdruckerniedrigung einer gleichen Anzahl Mol beliebiger Stoffe in 100 Mol beliebiger Lösungsmittel annähernd konstant. Gleich-

1) Ann. d. Phys. (4) 8. 287—311.

zeitig ist die Kontraktion, die das Gelöste hervorruft, gleich. Bei NaCl und Na_2SO_4 ist die Kontraktion doppelt und dreifach, also binden diese in verdünnten Lösungen je zwei resp. drei Mol Gasonen. Verf. meint, daß die „ganz unannehmbare Hypothese" von Arrhenius vollkommen unnötig hierdurch wird, die einen Gegensatz zwischen chemischen und elektrischen Kräften fordere, da nach ihr die Ionen zwar gelegentlich elektrische, aber keine chemische Wirkung aufeinander ausüben, sondern es genüge die Annahme von Clausius, daß stets gleichzeitig Moleküle und Ionen, in fortwährendem Austausch begriffen, vorhanden seien. Nach Ansicht des Ref. hat Arrhenius den Ausspruch, den ihm Verf. in den Mund legt, „daß nur dissoziierte Teilchen in den verdünntesten Lösungen umherschwimmen sollen", nie getan, sondern es ist im Gegenteil stets betont worden, daß die Dissoziation eine unvollständig verlaufende Reaktion ist. Ref. ist es auch nicht klar, inwiefern die Dissoziationstheorie einen „Gegensatz zwischen elektrischen und chemischen Kräften" konstruiert hat. Sie bemüht sich im Gegenteil, chemische und elektrische Kräfte aufeinander zurückzuführen. Elektrische, Wärme- und Druckarbeit sind doch nur verschiedene Erscheinungsarten desselben Dinges, nämlich der Arbeit, die die Reaktion zu leisten vermag. Ob wir nun annehmen, daß die Ionen bei ihrer Trennung ein anderes elektrisches Potential annehmen oder ein anderes chemisches Potential: was für eine Art von Potential es ist, ist doch zunächst gleichgültig; wir wissen, daß dieses Potential sich jederzeit in ein elektrisches umwandeln kann, und da wählen wir eben das, was zunächst am einfachsten die Erfahrung erklärt und am fruchtbarsten ist für weitere Schlüsse. Die Erfahrung lehrt, daß die Dissoziationstheorie sehr geeignet ist, als Fundament weiterer Forschung zu dienen, und wir fußen auf ihr, sie, wo es nötig ist, modifizierend, bis wir eine Theorie finden, die Besseres leistet und uns als noch besserer Führer für weitere Forschung dienen kann. Das kann aber vorläufig weder die reine Hydrattheorie noch die modifizierte Traubesche Hydrattheorie.

In einer andern Arbeit Über die modernen Lösungstheorieen[1] vertritt J. Traube seinen Standpunkt noch einmal eingehend, indem er die Erscheinungen zusammenträgt, die mit Hilfe der Dissoziation noch nicht haben erklärt werden können, aber mit Hilfe seiner Hydrattheorie ebensowenig zu erklären sind.

---

1) Chem. Ztg. 26. 1071—1074.

Iodynamismus nennt P. de Heen[1] die Dynamik der Ionen. Er bespricht die Ionentheorie und will die „dem Energiegesetz widersprechende“ Dissoziationstheorie durch eine neue ersetzen, die aber nach dem Referat von Kauffmann, dem wir diese Mitteilung entnehmen, der ersteren gleich wird, wenn man die Gleichgewichtslehre einführt. Die Worte „dissoziiert“ und „undissoziiert“ passen dem Verf. nicht, er wünscht statt dessen „iodynamisch“ und „aniodynamisch“.

M. Cantor[2] (Über die Grundlage der Lösungstheorie). Verf. ist der Ansicht, daß die auf einem einzigen Erfahrungssatz aufgebauten, im übrigen hypothesenfreien Entwicklungen der Lösungsgesetze von Planck (1897), der zu den gleichen Resultaten gelangte, wie van't Hoff durch die Anwendung der Gasgesetze, in Wirklichkeit auf einer Voraussetzung beruht, die weder theoretisch, noch durch die Erfahrung begründet sei. Da die Einwürfe Cantors später (1903) von Planck widerlegt worden sind, brauchen wir nicht genauer darauf einzugehen.

R. Pauli teilt in einer Arbeit: Einige Farbenerscheinungen gelöster Moleküle, ein Beitrag zur Begrenzung der Dissoziationstheorie[3] mit, daß er „beinahe ein Anhänger der Dissoziationstheorie geworden wäre“, als er die Erklärung der Erscheinung, daß durch Zusatz von Salzsäure verdünnte Eisenchloridlösungen gelb werden, mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kennen gelernt habe, daß er aber durch eigene Versuche über die Farberscheinungen davon abgehalten sei. Er führt eine Anzahl Versuche an und erklärt die Farbenreaktionen größtenteils durch Anhydridbildung. Folgende neue Erklärung einer wohlbekannten Erscheinung dürfte als Beispiel für den Inhalt der Arbeit genügen. Wenn man zu der rosa Kobaltchloridlösung Salzsäure gießt, so wird die Lösung blau, denn es entsteht in der verdünnten Lösung das Anhydrid des Salzes.

Die zahlreichen Arbeiten dieses Berichtsjahres, die, auf ionentheoretischer Grundlage aufgebaut, wieder ganz erheblich zur Festigung dieser Theorie beigetragen haben, werden wir bei den einzelnen Kapiteln besprechen, zu denen sie gehören. Nur zwei Arbeiten mögen hier Platz finden, weil sie ihres allgemeineren Inhalts wegen sich nicht einreihen lassen.

---

1) Bull. de Belg. **1902**. 20—28; Beibl. **26**. 798.
2) Ann. d. Phys. (4) **10**. 205—213.
3) Elektroch. Zeitschr. **9**. 1—4.

Seit den Versuchen von Ostwald und Nernst[1] sind keine erfolgreichen Versuche gemacht worden, die Anwesenheit freier Ionen in wässerigen Salzlösungen direkt experimentell nachzuweisen. J. Olsen hat jetzt in einer Experimentaluntersuchung über die Existenz freier Ionen in wässerigen Lösungen von Elektrolyten das Problem wieder aufgenommen.[2] Seine Versuche sind aber nach Ansicht des Ref. sämtlich nicht beweisend. Zuerst ließ er auf einen in einer Kristallisierschale befindlichen Elektrolyten von einer Seite eine elektrostatisch geladene, in die Nähe der Schale gebrachte Scheibe wirken und brachte dann vorsichtig zwei Elektroden hinein, die durch ein Galvanometer verbunden waren, und zwar stand die eine Elektrode in der Nähe der inzwischen wieder entladenen Scheibe, die andere ihr gegenüber. Das Galvanometer gab Ausschläge, die Verf. dem Umstand zuschreibt, daß durch die geladene Scheibe eine Verteilung der geladenen Ionen in der Flüssigkeit stattgefunden hat. Es ist nicht wahrscheinlich, daß sich Ladungen verschiedener Elektrizität in einer solchen Entfernung voneinander, daß sie mit einem noch so empfindlichen Galvanometer meßbar sind, eine meßbare Zeit lang in einer gut leitenden Flüssigkeit nebeneinander halten. Da Verf. alle Vorsichtsmaßregeln angewendet hat, um Ladungen, die nicht von der Induktion herrühren, fernzuhalten, so ist anzunehmen, daß der Grund der Erscheinung in einer sich langsam ausgleichenden Elektrizitätsverteilung im Glastrog selber zu suchen ist. Noch weniger überzeugend ist folgender Versuch: Zwei in einem Elektrolyten stehende Elektroden wurden mit einer Stromquelle verbunden, deren Spannung zu der Zersetzung des Elektrolyten nicht genügte. Zwei andere Elektroden, die miteinander durch ein Galvanometer verbunden waren, wurden in die Nähe je einer der ersteren gebracht, nachdem die Stromquelle abgeschaltet war, und ergaben einen Strom. Verf. meint, daß die von den Elektroden angezogenen Ionen in die Umgegend derselben wandern und dort Elektrizitätserzeugung treiben. Der obige Einwurf gilt auch hier, nur daß hier die Sache längst bekannt ist, nämlich, daß auch unterhalb der Zersetzungsspannung chemische Vorgänge eintreten, die eben die Polarisation bedingen, und daß die entstandenen Körper in die Umgebung, ja bis zur anderen Elektrode wandern, wodurch sie den sog. Reststrom hervorrufen. Verf. gibt noch die Beschreibung mehrerer anderer Versuche, doch beweisen sie alle nach Ansicht des Ref.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**. 271 (1889).

2) Americ. Journ. of science (4) **14**. 237—248.

nicht, was sie beweisen sollen, nämlich die Anwesenheit freier geladener Ionen in der Flüssigkeit.

A. Reuterdahl gibt in einem Aufsatz Das Atom der Elektrochemie[1] zunächst eine Entwicklung der Atomtheorie, beginnend mit dem Ausspruch von Gautama (Buddha) „Die Welt ist voll von Änderungen und Umbildungen. Ist nichts bleibend in dieser Welt? Alle Verbindungen werden wieder gelöst, aber die Wahrheiten, die alle Verbindungen und Trennungen als Naturgesetze festlegen, dauern ewig“ und spricht dann über die Auffassung, daß ein Atom nichts anderes ist als eine Gruppe von Kräftezentren, weil wir niemals das Atom, aufgefaßt als ein räumliches Gebilde, sondern stets nur die von ihm ausgehenden Kräfte sinnlich wahrnehmen können. Er wendet diese Auffassung auf elektrodynamische, elektrostatische und elektrolytische Erscheinungen an, deren „Beziehungen und Identität er feststellt“. Er faßt seine Arbeit in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Gesetze und Tatsachen der Dissoziation können im allgemeinen auf statische und dynamische Elektrizität angewendet werden. 2. Die Leitfähigkeit aller Substanzen ist bedingt durch Anwesenheit von Ionen. 3. Der spezifische Widerstand aller Substanzen ist unmittelbar gegeben durch den Ionisationszustand. 4. Die Erscheinungen des Magnetismus sind Folgen der Existenz von Ionen. „Kurz, alle die mannigfaltigen Erscheinungen der Elektrizität müssen unmittelbar die Folge sein von der Aktivität des Atoms der Elektrochemie.“ Als Umkehrung der Nernst-Thomsonschen Regel, die aussagt, daß die Dissoziation mit den Dielektrizitätskonstanten zusammenhängt, stellt Verf. den Satz auf, „daß die Anwesenheit eines Dielektrikums die Bildung von Ionen stets zur Folge hat.“

Osmotische Theorie; Siedepunkts- und Gefrierpunktsmessungen. — M. Planck hält es in Anbetracht der vorigjährigen Diskussion über die Theorie der Lösungen[2] mit Recht für an der Zeit, wieder einmal Heerschau zu halten über das, was wir aus der reinen Thermodynamik über die bei der Theorie der Lösungen hauptsächlich in Betracht kommenden Gesetze wissen, bei dem wir also keine Hypothesen zugrunde gelegen haben, und über das, was wir aus der Atomhypothese, der Dissoziationstheorie und anderen Hypothesen gefolgert haben, beides sorgfältig auseinanderhaltend. Die

1) Transac. Amer. Electroch. Soc. 1. 229—245.
2) Jahrb. 8. 102, 192.

Arbeit lautet: Zur Thermodynamik und Dissoziationstheorie binärer Elektrolyten.[1]

1. Sätze, welche unabhängig von jeder Molekulartheorie für jede Konzentration gelten: Die Lösung eines binären Elektrolyten von der Temperatur T und der Konzentration c g Salz auf 1 g H_2O möge unter dem hydrostatischen Drucke p stehen und in solcher Menge vorhanden sein, daß die Entziehung von 1 g H_2O die Konzentration nicht merklich ändert. Tauchen wir in die Lösung eine vollkommen reversible Elektrode von dem Metall des Kations und verbinden diese mit einer anderen gleichen Elektrode, die in einer anderen Lösung desselben Elektrolyten von der Konzentration $c+dc$, sonst aber gleicher Beschaffenheit steht, so herrscht zwischen beiden, die eine Konzentrationskette darstellen, die EMK dE. Die zweite Lösung hat eine um dp kleinere Dampfspannung, einen um dT tieferen Gefrierpunkt und einen um dP größeren osmotischen Druck als die erste. Die Thermodynamik, verbunden mit dem Faradayschen Gesetz, geben die ganz allgemein gültigen und vollkommen genauen Beziehungen:

$$\frac{\eta \cdot c \cdot dE}{(1-n)T} = \frac{s dp}{T} = \frac{r dT}{T^2} = \frac{s' dP}{T} = \varphi dc$$

oder

$$\frac{\varepsilon \cdot C \cdot dE}{(1-n)T} = \frac{v \cdot dp}{T} = \frac{q dT}{T^2} = \frac{v' \cdot dP}{T} = m\varphi \cdot dC.$$

Hierin bedeuten:

η die zur Zersetzung von 1 g Elektrolyt erforderliche Elektrizitätsmenge;

$\varepsilon = m \cdot \eta$ die zur Zersetzung von 1 Mol Elektrolyt erforderliche Elektrizitätsmenge;

$C = \frac{m_0}{m} \cdot c$ die Molekularkonzentration (Mol Salz auf 1 Mol H_2O);

m_0 das Molekulargewicht des H_2O;

m das Molekulargewicht des Elektrolyten;

n die Überführungszahl des Kations bei der Konzentration c;

s ist die Volumvermehrung wenn 1 g, und

$v = m_0 s$ diejenige, wenn 1 Mol Wasser verdampft;

r die mechanisch gemessene Wärme, die frei wird, wenn 1 g, und

$q = m_0 \cdot r$, wenn 1 Mol Wasser gefriert;

s' die Volumvermehrung, die bei Verdünnung der Lösung durch 1 g, und

$v' = m_0 s'$, durch 1 Mol Wasser stattfindet;

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 41. 212—223.

φ ist stets positiv und ist verwandt mit dem thermodynamischen Potential der Lösung; es hängt ab von c, T und p, in welcher Weise, darüber kann die Thermodynamik nichts aussagen, wohl aber die van't Hoff-Arrheniussche Theorie.

Die erste Gleichung ist von Helmholtz bewiesen[1], die anderen von Planck.[2] Der osmotische Druck P, d. i. die hydrostatische Druckdifferenz zwischen H_2O und Lösung, ist abhängig von dem Absolutwert des hydrostatischen Druckes der beiden; obiger Wert dP ist so zu verstehen, daß das an die beiden Lösungen grenzende Wasser unter demselben Druck steht. Die Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration ist von der Volumänderung abhängig, die beim Auflösen des Salzes eintritt, nicht jedoch von der Kompressibilität; verringert sich das Volumen der Lösung bei weiterer Verdünnung, so wächst der osmotische Druck mit steigendem äußeren Druck, und umgekehrt. Verf. betont, daß genannte Gleichungen alles enthalten, was wir aus der Thermodynamik über den Zusammenhang der betreffenden Vorgänge, Austritt von 1 g H_2O entweder durch Osmose, durch Ausfrieren, durch Verdampfen oder durch Elektrolyse erfahren können.

2. Sätze, welche der elektrolytischen Dissoziationstheorie eigen sind. Es handelt sich hier hauptsächlich um die Größe φ, welche aus der Dissoziationstheorie berechnet werden kann für ideal verdünnte Lösungen, d. i. für solche Lösungen, in denen die Wirkung der gelösten Moleküle und Ionen aufeinander gegenüber der Wirkung des Lösungsmittels auf sie vernachlässigt werden kann. Dann ist nämlich Volum und Energie der Lösung linear abhängig von der Konzentration, woraus wiederum sich alle für ideal verdünnte Lösungen gültigen Sätze ableiten lassen, wie Planck früher gezeigt hat.[3] Die Dissoziationstheorie gibt die Formel

$$m\varphi dC = RdC',$$

wo R die absolute Gaskonstante und C' die Summe aller Konzentrationen von Molekül und Ion ist, und ferner das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz

$$\frac{(C'-C)^2}{2C-C'} = \text{konst.}$$

Es ist nun die Aufgabe, die Abhängigkeit von φ von der Konzentration festzustellen und zu prüfen, ob der Befund mit der Ost-

1) Wied. Ann. 3. 201 (1878); Ostw. Klassiker Nr. 124.

2) Leipzig 1897, Plancks Vorlesungen über Thermodynamik.

3) Wied. Ann. 32. 486 (1887).

waldschen Formel stimmt. Ob das nun durch Gefrierpunkts-, Leitfähigkeits-, osmotische, Spannungs- oder Dampfspannungsmessungen geschieht, ist gleichgültig, da alle Größen nach den obigen thermodynamischen Gleichungen miteinander verknüpft sind. Wahrscheinlich liegt der Grund der Abweichung der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz zugleich an den beiden Unbekannten, chemische Einwirkung der gelösten Moleküle und Ionen aufeinander und auf das Wasser und der physikalischen Einwirkung der Ionen aufeinander.

3. Zur Berechnung des Dissoziationsgrades aus dem elektrischen Leitvermögen und aus Reaktionsgeschwindigkeiten. Verf. glaubt, daß der Satz, die Beweglichkeiten der Ionen, die sowohl für die Leitfähigkeit wie für die Reaktionsgeschwindigkeiten maßgebend ist, sei unabhängig von den anderen anwesenden gelösten Molekülen und Ionen, ganz unbewiesen ist für Lösungen, die nicht ideal verdünnt sind. Vorhanden ist die Konstanz der Beweglichkeit für schwache Elektrolyte, nicht für starke. Über die verwickelten Sätze der Reibung sind wir nicht einmal in der Mechanik genau instruiert, wir wissen nichts über die Konstanz des Reibungskoeffizienten. Deshalb sind die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen für die Berechnung der Zahl der leitenden Ionen mit Vorsicht zu gebrauchen. Ferner beziehen sich die oben abgeleiteten Gesetze, da sie der reinen Thermodynamik entstammen, auf Gleichgewichtszustände, die dort besprochenen Methoden sind also statischer Natur und die Zeit spielt bei ihnen keine Rolle. Die Vorgänge dagegen, die der Messung von Leitfähigkeiten und Reaktionsgeschwindigkeiten zugrunde liegen, sind zwar mehr oder minder stationär, aber alle dynamischer Natur, in ihnen spielt die Zeit eine wesentliche Rolle. Dies ist bisher nicht genügend beachtet worden. In der Chemie und Elektrochemie aber kennen wir die Gesetze der Dynamik noch nicht genügend, so daß die dynamischen Methoden den statischen ungleichwertig werden. Man wird also die Entscheidung der Frage nach dem wahren Dissoziationsgrad vorzugsweise nach den statischen Methoden treffen müssen.

H. Jahn schickt seinem Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen[1] eine Übersicht über den augenblicklichen Stand der Frage nach der Anwendbarkeit des Ostwaldschen Gesetzes voraus. Jahns Hoffnung, aus den Messungen der Konzentrationselemente richtige Werte der Dissoziation nach der Nernstschen Formel errechnen zu können, erfüllte sich nicht trotz

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 41. 257—301.

der scheinbaren Erfolge bei einzelnen Salzen. Der Grund ist, daß in der Nernstschen Gleichung das Massenwirkungsgesetz, welches bewiesen werden soll, implizite enthalten ist. Die Abweichungen der starken Elektrolyte von den van't Hoffschen Gesetzen in einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem suchen zu wollen, wie es zuweilen geschehen ist, ist jedenfalls falsch, denn die van't Hoffschen Gesetze sind nichts anderes als eine Formulierung dieser Wechselwirkung, man muß also die Fehler in der Wechselwirkung der gelösten Moleküle und Ionen aufeinander suchen. Verf. entwickelt eine Theorie, in der dieser Wechselwirkung Rechnung getragen wird, und gelangt auf Wegen, die sich im Auszug nicht wiedergeben lassen, zu folgenden Gleichungen, die für mäßig bis wenig konzentrierte Lösungen gelten.

Die Gleichung der Dissoziationsisotherme ist

$$K = \frac{n_1^2}{N - n_1} e^{-\frac{aN}{n} + n_1\left(\frac{2a}{n} - \frac{b}{n}\right)} \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$

n ist die Anzahl Mol Lösungsmittel, die die verdünnte Lösung enthält,

n_1 die Anzahl der Kationen,

N die Gesamtzahl der gelösten Salzmoleküle,

e die Basis des natürlichen Logarithmus,

a und b sind Größen, die von der Temperatur und dem Druck, aber nicht von der Konzentration abhängen, und zwar trägt a der Wechselwirkung zwischen den freien Ionen und nichtdissoziierten Molekülen, b der Wechselwirkung der Ionen untereinander Rechnung.

Wird n_1, d. h. die Konzentration der Ionen, klein, wie bei schwachen verdünnten Elektrolyten, so folgt:

$$K = \frac{n_1^2}{N - n_1} e^{-\frac{aN}{n}}$$

und nur, wenn die Wechselwirkung zwischen Ionen und undissoziierten Molekülen, also $a = 0$ wird, so gilt das Ostwaldsche Gesetz

$$K = \frac{n_1^2}{N - n_1} .$$

Das ist aber sicher nicht die Regel, wie die Löslichkeitsbeeinflussungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten zeigen. Wahrscheinlich ist aber die aktive Masse des Lösungsmittels konstant, woraus für kon-

stanten Druck und konstante Temperatur und für schwache Elektrolyte die Konstanz von a/n und b/n folgt.

Die van't Hoffsche Gefrierpunktsgleichung für Nichtelektrolyte wird:

$$R \log\left(1+\frac{n_0}{n}\right)-\frac{n_0^2}{n^2}\varphi_{00}=(T_0-T)\frac{q_0}{T_0^2}.$$

T_0 ist der Gefrierpunkt des Lösungsmittels,
T " " " der Lösung,
T_0-T also die Gefrierpunktserniedrigung,
n_0 ist die Anzahl der undissoziiert bleibenden Moleküle (in diesem Falle also die Gesamtanzahl),
φ_{00} trägt der Wechselwirkung der gelösten Moleküle aufeinander Rechnung, ist das durch die Wechselwirkung bedingte thermodynamische Potential,
q_0 ist die molekulare Gefrierwärme des Lösungsmittels.

Die Gültigkeit der einfachen van't Hoffschen Gleichung

$$R \log\frac{n_0}{n}=q_0\frac{T_0-T}{T_0^2}$$

für verdünnte Nichtelektrolyte beweist, daß $\varphi_{00}=0$ zu setzen ist, die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Gelösten also unmeßbar klein wird.

Verf. leitet die analogen Gleichungen für binäre Elektrolyte ab und findet

$$N+n_1=\frac{r(T_0-T)\cdot 10^3}{RT_0^2}+\frac{b}{2n}n_1^2+\frac{(N-n_1)n_1}{n}a.$$

r ist die Gefrierwärme der Gewichtseinheit des Lösungsmittels. Verf. hat versucht, ob die Summe der beiden letzten, a und b enthaltenden Glieder der Gleichung für die Konzentrationen, bei welchen Abegg und Loomis ihre Gefrierpunktsmessungen gemacht haben, zu vernachlässigen sind. Sie ist es nicht, und deshalb sind die aus den Messungen mit Hilfe des einfachen Gesetzes von van't Hoff berechneten Ionenkonzentrationen unrichtig. Da aber diese Ionenkonzentrationen mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen in vielen Fällen identisch sind, so wirft das wiederum ein schlechtes Licht auf die Brauchbarkeit der Leitfähigkeitsmessungen für die Berechnung der Dissoziationsgrade.

Verf. leitet nun die Gleichungen für die Dampfdruckerniedrigungen und den osmotischen Druck ab, um dann zur

Theorie der Konzentrationselemente überzugehen. Der Nernstschen Gleichung liegen die van't Hoffschen Gesetze zugrunde, deshalb muß auch sie umgerechnet werden. Die Formel wird sowohl ausgehend von der Helmholtzschen wie auch ausgehend von der Arrheniusschen Formel[1] berechnet und die Berechnung führt unter Berücksichtigung der bisherigen Betrachtungen zu der Formel

$$E = \frac{wRT}{\varepsilon} \left[2 \log \frac{n_1}{n'_1} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n} \right) (n_1 - n'_1) - \frac{a}{n} (N - N') \right].$$

E ist die elektromotorische Kraft,
ε die Ladung einer Valenzstelle,
w die Überführungszahl des Kations,
n, n_1 und N sind die oben definierten Größen für die eine,
n', n'_1 und N' für die zweite Lösung.

Die Nernstsche Gleichung gilt also auch nur, wenn keine Wechselwirkung unter den gelösten Stoffen vorhanden ist; sie gilt nur dann, wenn die van't Hoffschen Gesetze gelten, so daß es aussichtslos ist, die Nernstsche Formel unter Aufgabe der van't Hoffschen Gesetze retten zu wollen.

Verf. gibt die Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung und geht dann auf das chemische Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit ein.

Zwei Nichtelektrolyte, z. B. Rohrzucker und Wasser, mögen miteinander zwei andere Nichtelektrolyte geben, z. B. also Dextrose und Lävulose. Die Konzentrationen der vier Stoffe seien c_1 c_2 c_3 und c_4. Die Reaktion verläuft so lange, bis

$$c_1 = C_1,\ c_2 = C_2,\ c_3 = C_3 \text{ und } c_4 = C_4 \text{ ist,}$$

wo C die Konzentrationen beim Gleichgewicht sind, also

$$\frac{C_3 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_2} = K.$$

Es findet nur eine Reaktion statt, wenn

$$\log \frac{C_3\, C_4}{C_1\, C_2} > \log \frac{c_3 c_4}{c_1 c_2}.$$

Diese Gleichungen beschreiben die Reaktion, wenn die reagierenden Substanzen keiner anderen Einwirkung ausgesetzt sind als ihrer gegenseitigen. Fügen wir einen Elektrolyten zu, dessen Ionen

---

1) Jahrb. 8. 192.

ebenfalls auf die reagierenden Stoffe eine Einwirkung haben, so entsteht, wenn man dieser Rechnung trägt, die Formel

$$\frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} = K e^{\frac{a n_k}{n}}.$$

n_k ist die Molekelanzahl der Kationen = der der Anionen,

$a = \frac{\Sigma \varphi_k}{R}$ (R = Gaskonstante),

φ_k die Summe der thermodynamischen Potentiale, die durch die Einwirkung der Ionen auf die reagierenden Stoffe bedingt sind.

Die Reaktionsbedingung ist nunmehr

$$K e^{\frac{a n_k}{n}} > \frac{c_3 c_4}{c_1 c_2}$$

oder

$$c_1 c_2 K e^{\frac{a n_k}{n}} - c_3 c_4 > 0.$$

Genau denselben Bedingungen gehorcht die Reaktionsgeschwindigkeit v, sie existiert, so lange diese Ungleichung gilt und wird Null, wenn

$$K e^{\frac{a n_k}{n}} = \frac{c_4 c_3}{c_1 c_2}$$

wird. Man kann sie also der Differenz dieser beiden Faktoren proportional setzen (γ sei der Proportionalitätsfaktor)

$$c_1 c_2 K e^{\frac{n_k \cdot a}{n}} - c_4 c_3 = \gamma \cdot v.$$

Falls man es mit einer einseitigen Reaktion zu tun hat, wie im Falle der Inversion, wo die Wiedervereinigung von Dextrose und Lävulose zu Rohrzucker so langsam ist, daß sie gegenüber der umgekehrten Reaktion vernachlässigt werden kann, so ist

$$K e^{\frac{a n_k}{n}} \cdot c_1 c_2 = \gamma v$$

oder, da c_2, die Konzentration des Wassers, in verdünnten Lösungen konstant ist,

$$K e^{\frac{a n_k}{n}} \cdot c_1 = \gamma' v,$$

wo γ' ein neuer Proportionalitätsfaktor,

$$\gamma' = \frac{\gamma}{c_2}$$

ist. Da ferner

$$v = -\frac{d c_1}{dt}$$

ist, so erhält man die bekannte Wilhelmische Differentialgleichung

$$-\frac{1}{c_1} \cdot \frac{d c_1}{dt} = \frac{K}{\gamma'} \cdot e^{\frac{n_k a}{n}}.$$

Die Anwesenheit der Ionen vergrößert oder verkleinert also die Geschwindigkeit „katalytisch“, je nachdem

$$a \gtrless 0$$

ist. — Was nun die Art der Einwirkung der Ionen auf die Moleküle anlangt, so ist sie wohl dem elektrostatischen Feld der Ionen zuzuschreiben, das auf alle Moleküle eine Bewegungskraft ausüben muß, wenn diese eine andere Dielektrizitätskonstante haben als das Lösungsmittel, gegen dasselbe also in irgend einem Sinne elektrisch geladen sind. —

Die experimentelle Prüfung dieser Theorien von Jahn ist von seinen Schülern in Angriff genommen worden. Einiges wird mitgeteilt. Es kann sich nicht um eine Prüfung der Gesetze handeln, denn man kann a und b nicht bestimmen, sondern nur um einen Versuch, ob sich die an stark dissoziierten Elektrolyten gemachten Erfahrungen mit obiger Theorie konsequent beschreiben lassen. Macht man die vereinfachende Annahme, daß a und b sich mit der Temperatur nicht ändern, was anscheinend sehr angenähert der Fall ist, und daß die Ionen aufeinander nicht, sondern nur auf die undissoziiert gebliebenen Moleküle wirken, eine Annahme, die jedenfalls nur für verdünnte Lösungen gilt, so vereinfachen sich die Formeln für die Dissoziationsisotherme, die Gefrierpunktserniedrigung und die EMK der Konzentrationselemente. Die Prüfung betrifft diese vereinfachten Formeln.

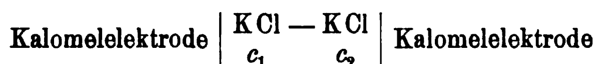
Kaliumchlorid. Die Gefrierpunktsmessungen von Abegg (nicht dagegen die von Loomis, wo kleine Fehler bei der Konzentrationsbestimmung untergelaufen zu sein scheinen) geben nach der alten Formel von van't Hoff folgende Werte für die Ionenkonzentration n'_1 und für die Dissoziationskonstante K':

Konzentration KCl	n'_1	K'
0,0237	0,0212	0,180
0,0354	0,0313	0,239
0,0469	0,0407	0,267
0,0583	0,0502	0,311
0,0697	0,0588	0,317

Die neue Formel dagegen liefert, wenn man $\frac{a}{n} = -7$ und $b = 0$ setzt:

Konzentration KCl	n_1	K
0,0237	0,0208	0,132
0,0354	0,0302	0,147
0,0469	0,0384	0,141
0,0583	0,0463	0,141
0,0697	0,0525	0,125
	Mittel	**0,137**

Messungen an Konzentrationsketten



Kalomelelektrode | $\underset{c_1}{KCl} - \underset{c_2}{KCl}$ | Kalomelelektrode

ergeben die elektromotorischen Kräfte E.

c_1	c_2	E Volt
0,01999	0,01000	0,01608
0,03003	0,01000	0,02561
0,03507	0,02000	0,01288
0,05009	0,02000	0,02125

Berechnet man aus diesen Zahlen nach der neuen Formel die Ionenkonzentrationen, so findet man

Konzentration KCl	n_1	K'	K
0,01000	0,00937	0,139	0,130
0,01999	0,01781	0,145	0,130
0,03003	0,02593	0,165	0,142
0,03507	0,02963	0,161	0,136
0,05009	0,04081	0,179	0,144
		Mittel	**0,136**

Das Mittel der Dissoziationskonstanten, 0,136, ist vollkommen identisch mit dem aus Abeggs Gefrierpunktsmessungen auf voriger Seite erhaltenem Werte, 0,137.

Vergleicht man die hier erhaltenen Ionenkonzentrationen mit den aus Leitfähigkeitsmessungen mit Hilfe des Wertes von Kohlrausch $\mu_\infty = 130{,}1$ errechneten Werten, so ergibt sich, daß die Leitfähigkeitsmessungen für konzentrierte Lösungen zu hohe, für verdünnte Lösungen zu niedrige Ionenkonzentrationswerte geben, während der Wert für 0,01 normal gleich dem aus den obigen Messungen ist, nämlich 0,00941 resp. 0,00937. Verf. glaubt, daß der Wert für $\mu_\infty = 130{,}1$ zu hoch ausgefallen ist, daß in einer 0,001 n-Lösung die Dissoziation vollkommen ist, wonach $\mu_\infty = 127{,}34$ zu setzen sei. Dann wird die Abweichung zwischen den Ionenkonzentrationswerten aus Leitfähigkeit und aus Gefrierpunktserniedrigung bei verdünnten Lösungen sehr klein, um nach konzentrierten hin zuzunehmen. Diese zunehmende Abweichung läßt sich nach Ansicht des Verf. nun nur noch mit der Annahme erklären, daß die Beweglichkeit der Ionen bei wachsender Konzentration größer wird. Berechnet man die Beweglichkeiten der Kationen mit den neuen Ionenkonzentrationswerten, so ergibt sich

N	n_1	$U \cdot n_1 \times 10^6$	$U \times 10^5$	$\frac{1-\alpha}{\Delta}$
0,01	0,00937	6,30	67,24	1,95
0,02	0,0178	12,34	69,33	2,06
0,03	0,0259	18,27	70,54	2,08
0,035	0,0296	21,19	71,59	2,03
0,05	0,0408	29,77	72,97	2,08
0,1	0,0714	57,63	80,71	1,70

Nimmt man jedoch an, daß die wahre Beweglichkeit des Kations konstant, und zwar 63,35 ist (diese Zahl würde sich aus dem Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von $K^{\cdot} : Cl'$ und dem Wert 127,28 $= \Lambda_\infty$ ergeben), so ist der Unterschied Δ zwischen der beobachteten Beweglichkeit und dieser proportional der Konzentration der undissoziierten Moleküle $1-\alpha$, wie die letzte Reihe obiger Tabelle zeigt. Daraus ist zu schließen, daß die zu hoch beobachtete Leitfähigkeit nicht, wie Verf. glaubt, einer Veränderung der Beweglichkeit mit der Konzentration, sondern einer Beteiligung der undissoziierten Moleküle zuzuschreiben ist.

Die gleichen Rechnungen führt Verf. für Natriumchlorid durch. Hier ergibt sich aus den Gefrierpunktsmessungen von Loomis folgende Tabelle, wenn $\frac{a}{n} = -5$ gesetzt wird.

N	n_1	K
0,02002	0,01852	0,210
0,03004	0,02696	0,209
0,04005	0,03526	0,223
0,05007	0,04339	0,235
0,06009	0,05151	0,250
0,07014	0,05856	0,234
0,08017	0,06561	0,229
0,09022	0,07236	0,223
0,10026	0,07843	0,213
		Mittel 0,225

Potentialmessungen ergeben

C_1	C_2	E
0,02000	0,01000	0,01293
0,03003	0,01000	0,02056
0,03999	0,02000	0,01268
0,05007	0,02000	0,01670
0,06005	0,03002	0,01255
0,01000	0,00500	0,01323
0,02000	0,00500	0,02617

Hieraus folgt für

Konz. NaCl	n_1	K
0,01000	0,00967	0,281 (?)
0,02000	0,01852	0,210
0,03003	0,02711	0,223
0,03999	0,03485	0,204
0,05007	0,04248	0,200
0,06005	0,05041	0,215
		Mittel 0,210

Die Dissoziationskonstanten aus Gefrierpunkts- und Potentialmessungen stimmen wieder sehr gut überein. Diese Übereinstimmung beweist aber, worauf Jahn aufmerksam macht, nicht die Richtigkeit der von ihm angenommenen Ionenkonzentrationen, sondern zeigt nur, daß die von Jahn gemessenen elektromotorischen Kräfte der Wahrheit sehr nahe kommen dürften. Aus den beiden letzten Potentialmessungen ergibt sich, daß NaCl bei $^1/_{200}$ n-Lösung schon zu 99 % dissoziiert ist; das NaCl ist überhaupt ein stärker dissoziierter Körper als KCl. Auch beim NaCl ist die Abweichung zwischen der beobachteten und aus der Ionenkonzentration unter Annahme der Konstanz der Ionenbeweglichkeit berechneten Leitfähigkeit annähernd proportional der Menge vorhandener undissoziierter Moleküle.

An diese vorbesprochene Arbeit von Jahn schließt sich unmittelbar eine von J. B. Goebel ausgeführte Rechnung: Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen an.[1]

Die Nernstsche neue Verdünnungsformel[2]

$$\frac{c_2^{\,2}}{c_1} \cdot e^{2 c_2 (\alpha_2 + \alpha_{22} - \alpha_{12}) + c_1 (2 \alpha_{12} - \alpha_1)} = K$$

geht, wenn man die gegenseitige Beeinflussung der undissoziierten Moleküle vernachlässigt, also $\alpha_1 = 0$ setzt, und wenn man die Konzentration c als Mol/Liter definiert (in obiger Gleichung bedeuten die c-Werte Mol Elektrolyt pro Mol Wasser), über in die Gleichung

$$\frac{c_2^{\,2}}{c - c_1} \cdot e^{2 \beta_{12} c - 4 (\beta_{12} - \beta_{22}) c_2} = K_1,$$

die leicht in die Jahnsche Formel (S. 56) überführbar ist. Hier bedeuten

c die Gesamtkonzentration,

c_2 die Konzentration der Ionen,

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **42**. 59—69.

2) Jahrb. **8**. 201.

$\left.\begin{matrix}\beta_{12}\\ \beta_{22}\end{matrix}\right\}$ Faktoren, die der Einwirkung von $\left\{\begin{matrix}\text{Molekülen auf Ionen}\\ \text{Ionen aufeinander}\end{matrix}\right\}$ Rechnung tragen.

Die Nernstsche Gefrierpunktsformel geht dann über in die Gleichung

$$1000\frac{tq_0}{RT_0^2} = c + c_2 + 2\beta_{12}cc_2 - 2(\beta_{12} - \beta_{22})c_2^2,$$

die sich ebenfalls leicht auf die Jahnsche Form (S. 57) bringen läßt. Hier bedeuten

t die Erniedrigung des Gefrierpunktes,

q_0 die Schmelzwärme pro g Wasser,

T_0 die Gefriertemperatur reinen Wassers,

c_1, c_2, β_{12}, β_{22}, haben dieselbe Bedeutung wie oben.

Diese Gleichung läßt sich prüfen; wenn man die Gefriertemperatur für drei Konzentrationen kennt, sind die drei Unbekannten c_2, β_{12} und β_{22} unter Zuhilfenahme der Massenwirkungsformel zu errechnen.

Für NaCl ergibt sich aus Messungen von Loomis

$c_1 = 0{,}02$	$t = 0{,}07193$	$c_2 = 0{,}01736$	$\beta_{12} = 3{,}230$
$= 0{,}05$	$= 0{,}17653$	$= 0{,}03696$	$\beta_{22} = 1{,}865$
$= 0{,}10$	$= 0{,}34835$	$= 0{,}05913$	

Berechnet man nun die t-Werte für die Konzentrationen, bei denen Hausrath (S. 72) und Loomis sie gemessen haben, so ergibt der Vergleich folgende Tabellen:

c	c_2	t ber.	t beob. v. Hausrath
0,006945	0,006576	0,0254	0,0254
0,01223	0,01116	0,0444	0,0442
0,01855	0,01623	0,0668	0,0666
0,02498	0,02105	0,0894	0,0892

c	c_2	t ber.	t beob. v. Loomis
0,02	0,01736	0,0719	0,0719
0,03	0,02458	0,1070	0,1068
0,04	0,03107	0,1418	0,1416
0,05	0,03696	0,1765	0,1765
			usw.

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist also eine absolute. Doch gibt auch hier die Übereinstimmung wiederum keinen Beweis dafür, daß die berechneten Ionenkonzentrationswerte tatsächliche sind, sondern weist nur darauf hin, daß die Gefrierpunktsmessungen von Loomis und Hausrath sich sehr gut

der Nernstschen Formel als Interpolationsformel anpassen, also sehr zuverlässig sind.

Die Jahnsche Formel von S. 58 für die EMK von Konzentrationsketten lautet mit den Nernstschen Bezeichnungen

$$E = \frac{2w \cdot RT}{\varepsilon}\left[\ln\frac{c_2'}{c_2''} + (2\beta_{22} - \beta_{12})(c_2' - c_2'') + \beta_{12}(c' - c'')\right].$$

Hier ist w die Überführungszahl,
c' und c'' die Gesamtkonzentrationen und
c_2' und c_2'' die Ionenkonzentrationen in beiden Lösungen,
$\varepsilon = 9654$ Coulombs,
$R = 83146000$,
$T = 291$.

Kennt man w, so kann man die EMK berechnen. Umgekehrt ergibt die Berechnung von w aus der EMK

$c = 0{,}015$	$w = 0{,}3882$	Berechnet nach den Jahnschen EMK-Messungen.
0,030	0,3870	
0,035	0,3863	
0,045	0,3860	
0,05	0,386	Nach der Tabelle von Kohlrausch und Holborn.
0,1	0,383	
0,2	0,380	
0,5	0,374	

Messung und Rechnung schließen sich also gut einander an.

Für Kaliumchlorid finden sich $\beta_{12} = 6{,}00$, $\beta_{22} = 3{,}25$. Die analogen Tabellen sind:

c	c_2	t ber.	t beob. v. Loomis
0,01	0,00879	0,0360	0,0360
0,02	0,01587	0,0710	0,0709
0,03	0,02179	0,1058	0,1055
0,035	0,02438	0,1231	0,1235
0,05	0,03095	0,1748	0,1749

$c = 0{,}015$	$w = 0{,}4904$	Berechnet nach den Jahnschen EMK-Messungen.
0,02	0,4939	
0,0275	0,4910	
0,035	0,4956	
0,02—0,05	0,493	Kohlrausch und Holborn.

Zum Schluß stellt Verf. die Werte von K_1, β_{12} und β_{22} noch einmal zusammen, indem er die Bezeichnungsweisen, die Nernst,

Jahn und Verf. gebraucht haben, wiederholt (m_0 ist das Molekulargewicht des Wassers).

Elektrolyt	Konstanten		
	Bezeichnung nach Nernst:		
	$\frac{m_0}{1000}\alpha_{12}$	$\frac{m_0}{1000}\frac{\alpha_2-\alpha_{22}}{2}$	$\frac{m_0}{1000}\frac{1}{K}$
	Bezeichnung nach Jahn:		
	$-\frac{a}{2n}$	$-\frac{b}{4n}$	$-\frac{1}{K}$
	Bezeichnung von Goebel:		
	β_{12}	β_{22}	$\frac{1}{K_1}$
Natriumchlorid	3,23	1,865	8,46
Kaliumchlorid	6,00	3,25	15,34

Mit diesen Berechnungen von Goebel beschäftigt sich O. Sackur in einer Arbeit Zur neueren Theorie der Lösungen.[1] Goebel hat gezeigt, daß sich aus den Messungen positive Werte für die Dissoziationskonstante, für β_{12} und für β_{22} finden lassen, aus denen sich dann die Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen von NaCl und KCl verschiedener Konzentration in guter Annäherung berechnen lassen. Dadurch ist wohl die Brauchbarkeit der Nernstschen Formel als Interpolationsformel erwiesen, nicht aber, daß diesen Konstanten die physikalische Bedeutung zukommt, die ihnen in der Ableitung der Nernstschen Formel zugrunde liegt, denn die Übereinstimmung ist eine notwendige Folge der Rechnungsweise. Die Gefrierpunktserniedrigung t ist nach den Versuchen eine Funktion der Gesamtkonzentration c, deren analytischer Ausdruck zwar unbekannt ist, von der aber feststeht, daß sie in dem untersuchten Intervall stetig mit c wächst, aber langsamer als dieses, und keinen Wendepunkt besitzt. Der analytische Ausdruck für diese Tatsache ist, wenn $t = f(c)$ ist, daß $\frac{df(c)}{dc} > o$ und $\frac{d^2 f(c)}{dc^2} < o$ ist. Beide Differentialquotienten dürfen in dem untersuchten Intervall nicht verschwinden.

Jede Gleichung, die dieser Bedingung gehorcht, muß eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen ergeben, falls drei Punkte der durch sie dargestellten Kurve festgelegt sind und zu der Berechnung der in der Gleichung vorhandenen Konstanten benutzt werden, weil sich durch drei Punkte nur eine Kurve ziehen läßt, die keinen Wendepunkt aufweist.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 940—942.

Eine solche andere Funktion z. B., die ebenfalls die empirisch gefundene Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung t von der Gesamtkonzentration c mittels unabhängiger Konstanten a_1, a_2, a_3 in dem untersuchten Intervall darzustellen gestattet, hat die Form:

$$t = \frac{2RT_0^2}{1000 q_0} \cdot c\, e^{a_1 c + a_2 c^2 + a_3 c^3}.$$

Kennt man für drei Werte c', c'', c''' die entsprechenden t', t'', t''', so erhält man die Gleichungen, die in Bezug auf die Unbekannten a_1, a_2, a_3 linear und daher leicht aufzulösen sind, nämlich:

$$2{,}303 \log \frac{t' \cdot 1000 q_0}{c' \cdot 2RT_0^2} = a_1 c' + a_2 c'^2 + a_3 c'^3$$

und die beiden analogen Formeln mit c'' t'' und c''' t'''.

Legt man zu ihrer Berechnung für NaCl dieselben Werte wie Goebel zugrunde, nämlich $c' = 0{,}02$, $c'' = 0{,}05$, $c''' = 0{,}10$ und $t' = 0{,}07193$, $t'' = 0{,}17653$, $t''' = 0{,}34835$ (Loomis), so ergeben sich für die drei Konstanten des NaCl die Werte $a_1 = -2{,}07$, $a_2 = +28{,}76$, $a_3 = -143{,}6$. Mit ihrer Hilfe kann man nun für jedes c die entsprechende Gefrierpunktserniedrigung t aus 3 berechnen, und wiederum zeigt sich, wie bei Goebel, fast vollkommene Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten, nämlich:

c	t (ber. Goebel)	t (ber. Sackur)	t beob.
0,02	0,0719	0,0719	0,0719
0,03	0,1070	0,1072	0,1068
0,04	0,1418	0,1417	0,1416
0,05	0,1765	0,1765	0,1765
0,06	0,2111	0,2114	0,2117

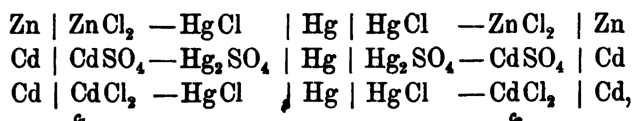
usw.

Diese Übereinstimmung ist wiederum selbstverständlich, da in dem untersuchten Intervall die ersten beiden Differentialquotienten dieser Funktion, für die erhaltenen Werte a_1, a_2, a_3, wie ihre Ausrechnung zeigt, nicht verschwinden, und sie daher in demselben sowohl mit der empirischen, wie mit der Nernstschen identisch wird. Es wäre jedoch verfehlt, ihr aus diesem Grunde eine physikalische Bedeutung beilegen zu wollen; sie besitzt nur die rein formale einer Interpolationsformel.

Gegen die Berechnungen Goebels nach den Messungen von Jahn wendet Verf. ein, daß die erste Gleichung auf S. 65 nur dann richtige Werte geben kann, wenn w konstant und keine Funktion

von c ist; das ist aber nicht der Fall. Die Tatsache, daß sich die berechneten Überführungszahlen den beobachteten gut anschließen, zeigt nur, daß die Formel eine gute Annäherungsformel ist, nicht aber, daß die darin benutzten c-Werte die richtigen sind. Eine einwandsfreie Prüfung der Gleichung ließe sich nur gewinnen, wenn die Dissoziationskonstante so wie die Werte β_{12} und β_{22} auf einem unabhängigen Wege bestimmt würden.

Mit der Frage nach der Berechnung des Dissoziationsgrades aus den Meßresultaten von Konzentrationsketten hat sich auch T. Godlevsky in einer Arbeit Über den osmotischen Druck einiger Lösungen, berechnet aus den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten[1] beschäftigt. Aus der elektromotorischen Kraft von den Konzentrationsketten ohne Überführung



$$\begin{array}{l} Zn \mid ZnCl_2 - HgCl \mid Hg \mid HgCl - ZnCl_2 \mid Zn \\ Cd \mid CdSO_4 - Hg_2SO_4 \mid Hg \mid Hg_2SO_4 - CdSO_4 \mid Cd \\ Cd \mid \underset{c_1}{CdCl_2} - HgCl \mid Hg \mid HgCl - \underset{c_2}{CdCl_2} \mid Cd, \end{array}$$

bei denen Verf. die Dissoziation der verdünnteren Salzlösung als aus den Leitfähigkeitsmessungen richtig bekannt annimmt, berechnet er die Ionenkonzentrationen der anderen, konzentrierteren Salzlösungen nach der Nernstschen Formel, die für diesen Fall spezialisiert wird. Bei Zinkchlorid stimmen die aus Leitfähigkeitsmessungen und diesen Messungen gewonnenen Dissoziationsgrade bis zu mäßigen Konzentrationen überein. Bei höheren Konzentrationen fallen die Werte auseinander und zwar erwecken die Potentialmessungen den Anschein, als wenn die Dissoziationsgrade bei wachsender Konzentration erst konstant werden und schließlich zunehmen, anstatt kleiner zu werden. Das liegt daran, daß bei höhersteigender Konzentration die Gasgesetze immer weniger gültig werden, und daß die Abweichungen von den Gasgesetzen die Dissoziationsabnahme erst kompensieren und dann überkompensieren. Bei $CdSO_4$ ergibt schon bei 0,1 n. die Potentialmessung einen um 33 % kleineren Dissoziationsgrad als die Leitfähigkeitsmessung. Bei höheren Konzentrationen tritt wieder Übereinstimmung ein, und bei noch höheren Konzentrationen sind die Dissoziationswerte nach den Potentialmessungen höher als die aus der Leitfähigkeit berechneten. $CdCl_2$-Lösungen zeigen Übereinstimmung bis etwa 0,1 n., aber auch hier tritt wie bei den beiden anderen Salzen bei gewisser Konzentration ein Minimum des Verhältnisses

1) Bull. intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1902**. 146—163; Chem. Centralbl. **1902**. I. 1313.

,osmotischer Druck : Konzentration' ein. Verf. weist darauf hin, daß man natürlich einen Fehler machen würde, wenn man aus diesen Resultaten Beweise gegen die Dissoziationstheorie herauslesen wollte.

Eine Gleichung für den osmotischen Druck in konzentrierten Lösungen[1], die der van der Waalsschen Gasgleichung analog ist, stellt C. H. Wind auf, indem er die mittlere lebendige Kraft eines gelösten Stoffes, dessen Moleküle gemäß der kinetischen Theorie in stationärer Bewegung gedacht sind, also das Virial des Gelösten, in fünf Größen zerlegt: Virial durch die halbdurchlässige Wand, Virial der gegenseitigen Anziehung der Moleküle des Gelösten, Virial der Anziehung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel, Virial der Stöße zwischen beiden Molekülarten (die Resultante davon wird Null) und Virial der Stöße der gelösten Moleküle untereinander, bei dem durch Anwesenheit des Lösungsmittels die Anzahl der Stöße auf einen bestimmten Bruchteil reduziert wird. Verf. gelangt zu der Gleichung

$$RT = \left(N - \frac{a-a'}{V^2}\right)\left(v - \vartheta \frac{b^2}{V}\right).$$

Darin ist:

R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur,
N der Druck gegen die halbdurchlässige Wand,
a die Konstante aus der van der Waalsschen Gleichung, die der gegenseitigen Anziehung der Gasmoleküle Rechnung trägt,
a' eine bei der Ausrechnung entstandene Konstante,
V das Molekularvolum des Gelösten,
v das Volumen der Lösung,
b die van der Waalssche Volumenkorrektion und
ϑ eine Zahl, die der obigen Bemerkung, daß durch die Anwesenheit des Lösungsmittels die Zahl der Stöße reduziert wird, Rechnung trägt.

Folgende Tabelle enthält die Beobachtungen Ewans über den osmotischen Druck, berechnet aus Gefrierpunktsmessungen von einigen Rohrzuckerlösungen, daneben unter ber. 1 die Werte, berechnet nach der van der Waalsschen, unter ber. 2 nach des Verf. Gleichung, unter Benutzung der Werte $\vartheta b^2 = 1{,}23 \cdot 10^5$ und $a - a' = -7{,}1 \cdot 10^6$ kg/cm^4:

beob.	ber. 1	ber. 2
22,96	17,93	23,06
44,16	28,47	42,97
62,95	35,50	63,05.

1) Arch. Néerl. (2) **6**. 714—726 (1901); Beiblätter **26**. 565.

Ferner ist die Gleichung anwendbar auf die Berechnungen von Konzentrationsketten



$$\underset{c=1}{Cd \cdot Hg} \mid CdSO_4 \mid \underset{c=2}{Cd \cdot Hg},$$

wie sie Bijl gemessen hat.[1]

Ebenfalls in Anlehnung an die van der Waalssche Druckgleichung für Gase gibt P. Fireman eine Ableitung des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen nach der kinetischen Theorie.[2] Der Druck eines Gases wird bei einer bestimmten Temperatur durch die Anzahl und mittlere kinetische Energie der Moleküle gegeben. Die mittlere kinetische Energie ist nichts anderes als die Temperatur, d. h. sie ändert sich nur, wenn sich die Temperatur ändert, folglich muß die mittlere kinetische Energie von Flüssigkeitsmolekülen bei derselben Temperatur ebensogroß sein, als sie in Gasform sein würde. Von der größeren oder kleineren Entfernung der Moleküle voneinander wird sie nicht beeinflußt. Die Moleküle einer Flüssigkeit müssen aber dieselbe mittlere kinetische Energie haben, wie etwaige in der Flüssigkeit gelöste Moleküle, und diese wiederum dieselbe, als ob sie in Gasform vorhanden wären. Der Stoß gelöster Moleküle auf eine halbdurchlässige Membran ist proportional der Zahl der gelösten Moleküle, multipliziert mit $\frac{2}{3}\frac{mu^2}{2}$ genau wie bei Gasen. Dieser Stoß kann nun allerdings durch die umliegenden Moleküle beeinflußt werden, aber nur durch solche, für die die Membran undurchlässig ist, nicht durch diejenigen des Lösungsmittels, weil letztere sich auch an der anderen Seite und in der Membran befinden. Es muß also der Druck, den die gelösten Moleküle auf die Membran ausüben, quantitativ derselbe sein, wie derjenige, den sie auf die Wand ausüben würden, wenn das Lösungsmittel fortgedacht ist, die gelösten Moleküle also in Gasform gedacht sind. Es müssen also die für ideale Gase gültigen Gasgesetze auch für verdünnte Lösungen gültig sein. Diese Ableitung war dem Ref. übrigens nicht neu, Ref. weiß aber nicht, ob und wo dieselbe schon veröffentlicht ist. Hinzuzufügen wäre noch, daß die Gasgesetze der Form $p \cdot v = RT$ so lange gelten, als die Lösungen so verdünnt sind, daß die gelösten Moleküle sich auch an der Grenze der Lösung nicht beeinflussen. Bei größerer Konzentration dagegen wird die Attraktion der gelösten Moleküle auf das an die Wand prallende Molekül einen merkbaren

1) Jahrb. 8. 258.

2) Journ. of physic. Chem. 6. 636—639.

verzögernden Einfluß ausüben, weil sie nur einseitig um dasselbe herumliegen. Dieser verzögernde Einfluß und die Wirkung des Eigenvolums der gelösten Moleküle, das den ihnen zur freien Bewegung zur Verfügung stehenden Raum schmälert, werden dieselben sein, wie bei konzentriertem Gase, d. h. für konzentrierte Lösungen gilt nicht mehr das Gasgesetz $p \cdot v = RT$, sondern das van der Waalssche $(v - b)\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = RT$, und zwar mit denselben Werten für b und a, wie für den betreffenden Stoff in Gasform. Daß die van der Waalssche Formel für die Anwendung auf den osmotischen Druck etwas modifiziert werden muß, zeigt vorige Arbeit.

G. A. Hulett gibt in einer Arbeit[1] Beziehung zwischen negativem und osmotischem Druck zunächst eine geschichtliche Übersicht über die sich an Berthelots Beobachtungen über den „negativen Druck" anschließenden Versuche. (Berthelot hatte 1850 beobachtet, daß Wasser, in der Wärme in ein Glasrohr eingeschmolzen, beim Abkühlen sein großes, der höheren Temperatur entsprechendes Volumen beibehält.) Versuche von Stefan und Tumlirz an Alkohol ergaben das Resultat, daß eine Zugkraft von 1430 kg pro Quadratzentimeter nötig ist, um die Oberflächenschicht einer Quantität Alkohol abzureißen, oder ein negativer Druck von 2000 Atmosphären, um im Innern der Flüssigkeit einen „Bruch" hervorzurufen; die Zugfestigkeit des Alkohols ist also von der Größenordnung der der Metalle. (Silber 2000 kg, Kupfer 3900 kg, Stahl 7700 kg, Eichenholz 970 kg pro Quadratzentimeter.) Einem solchen „negativen Druck" muß natürlich eine geringere Dampfspannung entsprechen. Ein solcher negativer Druck entsteht auch, wenn man Stoffe in dem Lösungsmittel löst, d. h. der osmotische Druck der gelösten Moleküle kann als negativer Druck auf das Lösungsmittel angesehen werden. Aus Versuchen über die Dampfdruckerniedrigung Δp, die ein negativer Druck hervorbringt, berechnet sich jene zu

$$\Delta p = \frac{P \cdot \varphi}{V},$$

wo P der negative Druck, φ das Volum von 18 g Wasser und V dasjenige von 18 g Wasserdampf ist. Es ergibt sich $\Delta p = 0{,}0082$, wenn $P = 2{,}24$ Atm. ist. Einen osmotischen Druck von 2,24 Atm. hat aber eine $^1/_{10}$ n. Lösung, und diese hat eine Dampfdruckerniedrigung $\Delta p = 0{,}00824$, also ist die durch negativen mechanischen

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 42. 353—368.

Druck hervorgerufene Erniedrigung gleich der durch einen gleich großen osmotischen Druck hervorgerufenen.

Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen. — Wir haben im vorigen Jahrbuch mehrmals die Dissertation von H. Hausrat, Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunktserniedrigungen[1], erwähnt; die Arbeit ist in diesem Jahre erschienen. Der zu den Messungen benutzte Apparat wurde in Hinsicht der Vermeidung von Fehlerquellen ganz nach den Prinzipien aufgestellt, wie sie Nernst und Abegg[2] angegeben haben. Die beiden Gefriergefäße, deren eines mit Wasser, das andere mit der Lösung gefüllt wurde, waren aus Silber, enthielten 650 ccm Raum, und hatten halbkreisförmigen Querschnitt, um ein möglichst gutes Verhältnis von Volumen zur Oberfläche zu geben. Die Thermoelemente, die den Temperaturunterschied anzugeben hatten, bestanden aus Eisen und Konstantan, 20 Elemente, in 20 Paaren dünner Glasröhren eingebaut. 1 mm kommutierter Ausschlag gab 0,0000875° an. Verf. beschreibt die Apparatur und Arbeitsweise genauer, diskutiert die Fehlerquellen und gibt dann die Resultate in zahlreichen Tabellen wieder. Die Resultate sind: Harnstoff gehorcht in allen Verdünnungen (bis 0,0005 normal) dem Raoultschen Gesetz, was zugleich ein Beweis für die Zuverlässigkeit der Methode ist; mehrere Meßreihen wurden aufgenommen, die miteinander stimmten. Rohrzucker gibt zu hohe molekulare Erniedrigungen, und einen Anstieg derselben von 0,01 normal ab. Alkohol ergab unsichere und anomal kleine Werte. An Salzen wurden gemessen $Pb(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $NiSO_4$, $CdSO_4$, NaCl, HCl, H_2SO_4, KOH, CCl_3COOH (für alle diese gilt das Massenwirkungsgesetz nicht) und CH_3COOH. Salze, bei denen Hydrolyse anzunehmen ist, lassen diese in den Messungen nicht erkennen; z. B. gab $Pb(NO_3)_2$ bei kleinen Konzentrationen denselben Wert, wie das nicht hydrolysierte $Ba(NO_3)_2$, bei zunehmender Konzentration aber werden die molaren Gefrierpunktserniedrigungen schneller kleiner als bei $Ba(NO_3)_2$. Ebenso verhielt sich $CuSO_4$ gegenüber den nicht hydrolysierten Salzen $ZnSO_4$ und $MgSO_4$. $NiSO_4$ ergibt unerwarteterweise höhere Werte als $ZnSO_4$ und $MgSO_4$ in allen Konzentrationen. $CdSO_4$ verrät seine aus Hittorfs Überführungsmessungen bekannte Neigung zur Bildung von Komplexen schon bei sehr kleinen Konzentrationen. Bei den starken

1) Ann. d. Physik. Chem. **9.** 522—554; Dissert. Göttingen 1901.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **15.** 681 (1894).

Elektrolyten NaCl, HCl, KOH und CCl_3COOH liegt die Molekulardepression bei kleinen Konzentrationen weit unter dem normalen Wert 3,7 für vollständige Dissoziation, bei H_2SO_4 unter dem Normalwert 5,45. Für Salzsäure ergibt sich z. B.

Gehalt Mol./Liter	Beobachtete Erniedrigung	Molare Gefrierpunkts-erniedrigung
0,000062	0,000163	2,62
0,0001	0,000308	2,98
0,0002	0,00066	3,05
0,0008	0,0029	3,57
0,002	0,0073	3,66
0,003	0,0011	3,68
0,004	0,014	3,64
0,007	0,0255	3,66
0,0085	0,031	3,68
0,0135	0,049	3,64
0,017	0,061	3,59

Die Zahlen des Verf. sind in dieser Tabelle stark abgerundet. Man sieht aber den für genannte Elektrolyte typischen Verlauf, Zunahme der molaren Gefrierpunktserniedrigungen bei kleinen Konzentrationen mit wachsender Konzentration, Durchgang durch ein Maximum und dann Abnahme. Das Maximum liegt überall bei ca. 0,007 normalen Lösungen. Vielleicht ist die Sache so zu erklären, daß durch die zugesetzte Säure die Verunreinigungen des Wassers weggefangen werden, was nur bei kleinen Konzentrationen merkbar sein würde: Bei NaCl und KOH läßt diese Erklärung im Stich. Bei KOH wurde auf sorgfältige Fernhaltung der Kohlensäure geachtet. Übrigens findet sich diese Anomalie bekanntlich bei den Leitfähigkeitsmessungen wieder. Essigsäure, die dem Ostwaldschen Gesetz gehorcht, gibt bei etwas größeren Konzentrationen, bei denen die eben genannte Anomalie nicht mehr stört, den Wert $1{,}885(1+\alpha)$, der dem normalen, 1,85, hinreichend nahe liegt.

Die Methode von K. Prytz[1] zur Bestimmung des Gefrierpunktes einer Lösung bei konstanter Temperatur besteht in folgendem: Verf. läßt durch ein Metallschlangenrohr, welches um das Beckmannsche Thermometer gewickelt ist, die zu untersuchende Lösung fließen, die schon fast auf ihren Gefrierpunkt abgekühlt ist. Die Lösung fließt unten aus in ein Dewarsches Vakuumgefäß mit versilberten Wänden, das mit Eisstücken gefüllt ist, und steigt in

1) Ann. d. Phys. (4) 7. 882—892.

demselben bis zum Überlaufen auf. Es stellt sich in dem Dewarschen Gefäß nach einigen Minuten die Temperatur ein, bei der das Eis mit der Lösung sich im Gleichgewicht befindet, und hält sich beliebig lange konstant. Verf. erhielt folgende Werte:

Rohrzucker . . .	60	g auf 1 l	— 0,3425°
KCl	12	„ „ 1 „	— 0,5450
„	8	„ „ 1 „	— 0,3655
Rohrzucker . . .	18,32	„ „ 1 „	— 0,1000

Verf. stellt Betrachtungen und Berechnungen über die Zuverlässigkeit seines Apparates an.

Über die Bestimmung der Erniedrigungskonstanten des Gefrierpunktes für Elektrolyte von Th. C. Hebb.[1] In Verdünnungen, wo sich die Moleküle und Ionen gegenseitig nicht mehr beeinflussen, gehorcht die Gefrierpunktserniedrigung δ der Formel von Mac Gregor

$$\delta = k_1(1 - \alpha) + 2k_2\alpha,$$

wo k_1 und k_2 Konstanten sind, α der Dissoziationsgrad bei 0°. k_1 ist die Erniedrigungskonstante für den undissoziierten Teil und k_2 für den dissoziierten. k_1 und k_2 müßten gleich sein. Verf. rechnet einen großen Teil des vorhandenen Beobachtungsmaterials für die Bestätigung der Gleichung durch und berechnet die k_1- und k_2-Werte. Als Mittelwert für k_1 ergibt sich 1,932, für k_2 1,851, während Gregor auf anderem Wege 1,895 und 1,850 fand. Da die k_1-Werte Versuchsfehlern sehr unterworfen sind, ergibt sich als Mittelwert 1,851, allerdings mit erheblichen Abweichungen für die verschiedenen Elektrolyte.

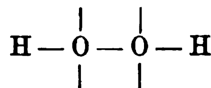
Y. Osakas Messungen über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Gemengen[2] beschäftigen sich mit den Abweichungen starker Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Im Hinblick auf diese Abweichungen, die vermutlich durch eine gegenseitige Beeinflussung der gelösten Moleküle und Ionen verursacht sind, ist es von Interesse, die Beeinflussung zu kennen, die Nichtelektrolyte und Elektrolyte auf ihre Gefrierpunktserniedrigungen ausüben. Verf. bestimmt die Erniedrigung durch K_2SO_4 und NaCl in reinem Wasser, in Mannitlösung (0,01 normal) und in Phenollösung (0,025 und 0,02 normal), sowie von NaCl in 0,035 normaler Harnstofflösung. Es zeigt sich, daß die Kurven, die die Abhängigkeit der Erniedrigungen

1) Transact. Nov. Scot. Inst. Science **10.** 409—421; Elektroch. Zeitschr. **9.** 169—175.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **41.** 560—564.

von der Konzentration der Elektrolyte wiedergeben, sich sehr wenig unterscheiden, nur Phenol hat einen geringen Einfluß. Die Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung von Phenol und Kaliumsulfat durch Rothmund und Wilsmore würde eine Vergrößerung der Depression durch Phenolzusatz erwarten lassen, sie wird aber erniedrigt. Verf. spezialisiert die Nernstsche Beziehung[1] zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und Gefrierpunktsbeeinflussung für diesen Fall und gibt Zahlen über die oben genannte Diskrepanz an. Wahrscheinlich ist die in der Ableitung enthaltene Voraussetzung, daß der Dissoziationsgrad durch den Zusatz der Nichtelektrolyte unbeeinflußt bleibt, nicht erfüllt, weil es sich um ein neues Lösungsmittel handelt. Jedenfalls ist der Unterschied der Erniedrigungen in Wasser und Lösungen von Nichtelektrolyten sehr klein; er ist bei konzentrierten Salzlösungen am größten, steigt aber auch in der Phenollösung bei 0,01 Mol./Liter nicht über 4 %. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß der Einfluß der nichtdissoziierten Moleküle eines Salzes auf die Ionen desselben ebenfalls klein ist, und daß dieses nicht der Grund der Abweichung der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz sein kann. Man vergleiche damit jedoch die oben (S. 52 und 55) mitgeteilten Erwägungen von Jahn und Planck.

Gefrierpunkte von Salzlösungen in wasserstoffsuperoxydhaltigem Wasser bestimmten H. C. Jones, J. Barnes und E. P. Hyde.[2] Der Umstand, daß die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds (92,8 bei 18°) größer ist als die des Wassers (81), ließ nach der Nernst-Thomsonschen Regel darauf schließen, daß H_2O_2 eine größere Dissoziationskraft hat als H_2O, was mit der Brühlschen Annahme, daß die Dissoziationskraft mit dem Vorhandensein ungesättigter Bindungen zusammenhängt, in Einklang stehen würde, wenn man dem Wasserstoffsuperoxyd die Konstitutionsformel



zuschreibt. Verff. fanden, daß Wasserstoffsuperoxyd in Wasser die normale Gefrierpunktserniedrigung von 1,86° hervorbringt, daß aber NaCl und $NaNO_3$ in einer Wasserstoffsuperoxydwasserlösung etwa ebenso dissoziiert sind wie in reinem Wasser, KCl und KNO_3 erheblich weniger. Verff. glauben, daß eine Verbindung von KNO_3 und H_2O_2 stattfindet.

1) Jahrb. 8. 201.

2) Am. chem. Journ. 27. 22—31 (1902).

Von H. C. Jones und C. G. Carroll[1] wurde das Verhalten von KCl und KNO_3 später nachgeprüft. Es ergaben sich dieselben Resultate; ähnlich verhält sich $(NH_4)_2SO_4$. Man wird eine Verbindung dieser Salze mit dem H_2O_2 annehmen müssen. Bredig und Calvert[2] haben gezeigt, daß H_2O_2 eine Säure ist, weshalb die Leitfähigkeit von Lösungen von Alkalihydroxyden durch den Zusatz von H_2O_2 erniedrigt wird. Verff. prüften nun auch die Gefrierpunktserniedrigungen von Säuren in H_2O_2-Lösung und fanden, daß H_2SO_4 und Oxalsäure in H_2O_2-Lösung eine erheblich höhere Gefrierpunktserniedrigung aufweisen als in reinem Wasser, so daß sie in der H_2O_2-Lösung stärker dissoziiert zu sein scheinen als im Wasser. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden, da aus diesen wenigen Versuchen noch keine Schlüsse zu ziehen sind.

Weitere Gefrierpunktsbestimmungen, die Jones und seine Schüler in Fortsetzung der Versuche von Jones und Chambers[3] (die ein Minimum in den Kurven „molare Gefrierpunktserniedrigung: Konzentration" gefunden hatten) gemacht haben, werden im Zusammenhang mit einer Arbeit von Biltz, der Leitfähigkeitsmessungen mit Gefrierpunktsmessungen verglich, im Kapitel über den Zustand unorganischer Lösungen besprochen werden.

H. C. Jones[4] bestimmte die Molekulargewichte einiger Salze in Aceton gelöst. Dutoit und Friderich gaben 1898, ohne Zahlen mitzuteilen, an, daß die Salze NH_4SCN, $HgCl_2$, NaJ, LiCl und CdJ_2 in Aceton normales Molekulargewicht haben. Dem widerspricht die Beobachtung von Kahlenberg und Lincoln, daß diese Lösungen leiten. Zweck vorliegender Arbeit ist, diesen Widerspruch weiter zu verfolgen. Die Gefrierpunktserniedrigungskonstante des Acetons (Kochpunkt bei 56,3°) wurde an Naphthalinlösungen in Aceton zu 1725 gefunden. Verf. fand die Beobachtungen von Dutoit und Friderich nur beim $HgCl_2$ bestätigt, dieses hat normales Molekulargewicht bei verschiedenen Verdünnungen, leitet infolgedessen auch nur sehr schwach, wie aus den Versuchen von Laszynski hervorgeht. NaJ erreicht sein normales Molekulargewicht (149,9) noch nicht bis zu 0,3 normal; dort ist es 143, bei 0,12 normal 133,2. Nach Carrara leitet es sehr gut. Es scheint, als ob sowohl Dissoziation wie auch Polymerisation vorhanden ist. CdJ_2 und NH_4SCN

1) Am. chem. Journ. **28**. 289—291.
2) Jahrb. **8**. 127.
3) Jahrb. **7**. 79.
4) Am. chem. Journ. **27**. 16—23.

haben in allen untersuchten Lösungen ein zu großes Molekulargewicht, welches mit wachsender Verdünnung abnimmt. Beide Salze leiten merklich, es ist also auch hier auf gleichzeitige Polymerisation und Dissoziation zu schließen.

L. Brunner hat sich in einer Untersuchung über die Dissoziation des Chloralhydrates und Chloralalkoholates in Lösungen[1] die Frage vorgelegt, ob die nicht elektrolytische Dissoziation solcher Stoffe, die im Dampfzustand dissoziiert sind, auch in Lösungen stattfindet. Als Objekte dienten Chloralhydrat ($CCl_3 \cdot CH(OH)_2$) und Chlotalalkoholat ($CCl_3 \cdot CHO \cdot C_2H_5OH$). Ebullioskopische und kryoskopische Bestimmungen in Äthyläther, Aceton, Methyljodid, Äthylbromid, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol und *p*-Toluidin haben diese Frage in verneinendem Sinne entschieden; die Molekulargewichte sind entweder normal oder höher als der Formel der Verbindung entspricht. Als einziges Lösungsmittel, welches die Spaltung hervorruft, ist demnach nur Essigsäure bekannt (Beckmann[2]). Ebullioskopische Versuche mit Chloralhydrat als Lösungsmittel ergaben die Verdampfungswärme dieses Stoffes zu 128,8 cal. in Übereinstimmung mit dem von Berthelot direkt gefundenen Werte 132,4 cal.

Eine Methode zur Messung von Dampfdruckerniedrigungen mittels Soudéns Hygrometer[3] wird von H. Witt beschrieben. Er findet, daß die Dampfdruckerniedrigungen, besonders bei hohen Konzentrationen an KCl und NaCl, auch bei Zucker, erheblich größer sind als die berechneten, bis zu 50 %. Es ist nicht zu entscheiden, inwieweit die Methode zuverlässig ist, es mag deshalb eine genauere Beschreibung derselben bis zur Bestätigung der hier gefundenen Resultate verschoben werden.

Eine interessante Abhandlung von H. W. Bakhuis-Roozeboom über Salzlösungen mit zwei Siedepunkten und damit verknüpfte Erscheinungen[4] enthält die experimentelle Bestätigung einer vom Verf. schon 1889 theoretisch abgeleiteten Entdeckung. Betrachtet man Salze, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur fortdauernd zunimmt, so erhält man für die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen eine Kurve mit einem scharf ausgeprägten Maximum. Die links und rechts von diesem Maximum befindlichen Kurvenäste sind thermodynamisch dadurch charakterisiert, daß vor

1) Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1901**. 464—473.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **6**. 437.

3) Bitr. t. K. Sved. Vet. Ac. Handl. **26**. 1—11 (1900).

4) Amsterdamer Akademie **1902**. 371—277, 19. Februar; Versl. K. Ak. van Wet. **1901/1902**. 350—357; Ref. Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 874.

dem Maximum im ansteigenden Teile die Verdampfungskälte des Wassers größer ist als die Fällungswärme des in diesem Wasser enthaltenen Salzes, während jenseits des Maximums infolge des sehr viel größeren Verhältnisses ‚Salz:Wasser' die Verdampfungskälte des letzteren überkompensiert wird durch die Präzipitationswärme des in dem Wasser enthaltenen Salzes, welches bei der Verdampfung des Wassers ausfällt. Nach dem Le Chatelierschen Prinzip ergibt sich für diesen interessanten Kurventeil das merkwürdige Resultat, daß hier die Verdampfung des Wassers nicht durch Wärmezufuhr wie gewöhnlich, sondern durch Wärmeentziehung erfolgt, so daß eine Lösung, die diesen Kurventeilen entspricht und bei der man von einer Lösung von Wasser in Salz sprechen kann, durch äußere Abkühlung ins Sieden gerät, während sich gleichzeitig aus ihr Salz abscheidet. Die Tension des Wassers nimmt mit seiner steigenden Konzentration in der gesättigten Lösung trotz sinkender Temperatur zu, bis bei Erreichung des Atmosphärendruckes der „zweite" Siedepunkt der Lösung sich ergibt.

Unter Beihilfe von Smits und Cohen wurde für eine Reihe von Salzen der sogenannte erste und zweite Siedepunkt ihrer gesättigten Lösungen ermittelt. Der letztere, soeben charakterisierte, liegt notwendigerweise immer nahe unterhalb des Schmelzpunktes des Salzes, aber im allgemeinen nur außerordentlich wenig, da aus thermodynamischen Gründen die Dampfdruckkurve des Wassers aus den gesättigten Lösungen zum Schmelzpunkte des Salzes hin zuletzt senkrecht abfallen muß. Die folgende Tabelle gibt die Beobachtungen für die darin enthaltenen fünf Salze:

	1. Siedepunkt	2. Siedepunkt	Schmelzpunkt
KNO_3	115	331	334
$NaNO_3$	120	310	313
$NaClO_3$	126	255	261
$AgNO_3$	133	191	208
$TlNO_3$	105	196	205.

Die Dampfdruckkurven der gesättigten $AgNO_3$-Lösungen zwischen dem ersten und zweiten Siedepunkt wurden von Cohen und Smits wie folgt gefunden:

t	p
133°	760 mm Hg,
135°	800 „ „
150°	960 „ „
160°	1000 „ „
170°	1010 „ „

t	p
185,°	900 mm Hg,
191°	760 „ „

woraus das Maximum bei 167° zu 1015 mm Hg folgt.

Bei Salzen mit sehr niedrigem Schmelzpunkte kann es vorkommen, daß die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen die Höhe des Atmosphärendruckes überhaupt nicht erreichen, wie dies z. B. bei Ammoniumnitrat (Schmelzpunkt 164°) und bei Ammoniumacetat (Schmelzpunkt 89°) eintritt. Hier können jedoch die zwei Siedepunkte beobachtet werden, wenn man sie entweder für einen entsprechend verminderten Druck, oder für ein entsprechend niedriger siedendes Lösungsmittel bestimmt.

Smits benutzte mit Erfolg Alkohol als Lösungsmittel für NH_4NO_3 und fand den ersten Siedepunkt zu 83°, den zweiten zu 161°, also 3° unterhalb des Schmelzpunktes. Die Erscheinung ist offenbar allgemeiner Natur.

Diese Betrachtungen lassen sich nun noch auf eine ihr scheinbar ganz fernliegende Erscheinung anwenden, nämlich auf das Spratzen des Silbers. Man kann, wie der Verf. ausführt, die Lösungen von Sauerstoff in geschmolzenem Silber ganz genau ebenso behandeln wie die Lösungen von Wasser in geschmolzenem Salze, gemäß dem jenseits des Maximums liegenden Teil der oben besprochenen Dampfdruckkurve. Es wird hier gleichfalls der Dampfdruck des gelösten Sauerstoffes, der in diesem Falle das Analogon des Lösungsmittels darstellt, ebenso wie das Silber das Analogon des Salzes, mit sinkender Temperatur ansteigen, bis er die Höhe des Atmosphärendruckes erreicht und dann, wie bekannt, bei weiterer Abkühlung heraussiedet, ganz so wie das Wasser es beim Siedepunkte der gesättigten Lösungen tut. Dem ausfallenden Salze entspricht hier das in fester Form abgeschiedene sauerstofffreie Silber.

R. Innes berechnet und bestimmt den Temperatureinfluß auf die Assoziation in Benzollösungen und die molekulare Siedepunktserhöhung für Benzol bei verschiedenen Temperaturen.[1] Die molekulare Siedepunktserhöhung wurde berechnet 1. aus der Verdampfungswärme nach der van't Hoffschen Formel und 2. aus der Veränderung des Dampfdruckes mit der Temperatur. Bestimmt wurde sie mit Hilfe der gelösten Stoffe Phenantren, Benzophenon und Benzil bei verschiedenen Drucken, wodurch die Siedetemperaturen verändert wurden. Folgende Tabelle enthält die Durch-

1) Proc. Chem. Soc. 18. 26—28; Journ. chem. Soc. 81. 682—706.

schnittswerte aus Messungen bei verschiedenen Konzentrationen bis zu 0,06 Mol. pro 100 g Benzol.

	54°	63°	73°	80°	93°
Berechnet nach der van't Hoffschen Formel	21,6	23,0	25,0	26,5	29,5
Berechnet aus der Dampfdruckkurve . .	21,05	22,4	24,25	25,5	27,8
Gefunden mit Phenantren	21,0	22,4	23,55	25,25	27,3
„ „ Benzophenon	20,17	21,6	23,0	23,8	26,2
„ „ Benzil	—	—	—	23,3	26,24

Wie man sieht, stimmen die aus der Dampfdruckkurve berechneten Werte mit den an Phenanthren gefundenen, beide sind aber niedriger als die aus der Verdampfungswärme berechneten Werte, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur. Noch kleiner, aber untereinander gleich, sind die Werte für Benzophenon und Benzil.

Nach weiteren Messungen ergab sich, daß der Zerfall der komplexen Moleküle von Benzoësäure, β-Benzilmonoxim, o-Brombenzoësäure und Dimethyltartrat mit steigender Temperatur bis 80° immer mehr zunimmt, daß von da ab bei den beiden ersten Stoffen die Dissoziation wieder zurückgeht, und zwar bei allen Konzentrationen; bei den beiden anderen steigt die Dissoziation in verdünnten Lösungen, in konzentrierter Lösung bleibt sie bei der Brombenzoësäure konstant, bei dem Dimethyltartrat wird sie kleiner. Aus den Zahlen lassen sich die Dissoziationswärmen berechnen, sie sind von derselben Größenordnung wie die von dissoziierten Gasen.

Aus einer längeren Serie von Arbeiten[1], die bis in das Jahr 1899 zurückreichen, hat G. Oddo im Berichtsjahre das Fazit gezogen.[2] In siedendem CS_2 und C_6H_6 ist das Jodmolekül zweiatomig, in $CHCl_3$ und CCl_4 ist es teilweise zu J_4 polymerisiert. Dasselbe ist der Fall mit $POCl_3$ in C_6H_6 und CCl_4, $SOCl_2$ in $CHCl_3$, $POBr_3$ und $PSCl_3$ in C_6H_6, sehr wenig mit SCl_2 in C_6H_6 und CCl_4. Schwefel ist in siedendem CCl_4 achtatomig. JCl und JCl_3 erniedrigen den Siedepunkt des CCl_4, statt ihn zu erhöhen.

Elektroaffinitätstheorie. — Die Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer[3] hat, so lückenhaft sie noch ist und entsprechend ihrer Jugend und gleichzeitiger Vielseitigkeit nur sein

1) Gaz. chim. ital. **29**. II. 318, 330, 343.

2) Ib. **31**. II. 222—243; Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **11**. 12—20, 130—137; Chem. Centralbl. **1901**. (2) 1194.

3) Jahrb. **7**. 51 und **8**. 150.

kann, doch schon in vielen ihrer Einzelheiten so reichliche Bestätigung gefunden, daß sie zu einem sehr fruchtbaren Hilfsmittel für die elektrochemische Forschung zu werden verspricht. Wir werden an dieser Stelle nur die Arbeiten besprechen, die sich speziell mit dieser Theorie beschäftigen, während wir die zahlreichen gelegentlichen Bestätigungen, soweit sie in zu anderen Kapiteln gehörenden Arbeiten elektrochemischen Inhaltes sich finden, dort erwähnen werden. Zunächst ist es, wie oben bemerkt, nicht zu verwundern, daß sich noch viele Ausnahmen finden lassen, von denen man nicht weiß, ob sie nur scheinbare sind, oder ob sie eine Modifikation der Theorie später nötig werden lassen. Eine Reihe solcher Ausnahmen hat J. Locke zusammengestellt, und kommt damit zu der Ansicht, daß die Abegg-Bodländersche Theorie in den meisten Fällen durch die Tatsachen nicht bestätigt wird. Zunächst stellt er in einer Arbeit: Das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen[1] in Anlehnung an frühere Arbeiten[2] fest, daß zwischen der Löslichkeit von Doppelsalzen des Typus $M_2^I M^{II} (SO_4)_2 6 H_2O$, z. B. den Alaunen, und der Stellung ihrer metallischen Komponenten im periodischen System kein Zusammenhang existiert. Der Einfluß eines jeden der einwertigen oder zweiwertigen Metalle ist ein spezifischer, den Metallen eigentümlicher, unabhängig von dem Atomgewicht und der Stellung im periodischen System.

In zwei anderen Arbeiten sucht J. Locke eine Anzahl von Fällen zusammen (Elektroaffinität als Basis für die Eigenschaften anorganischer Verbindungen[3] und Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen[4]), die ihm einen Widerspruch gegen die Elektroaffinitätstheorie zu bilden scheinen. Er ist nicht recht glücklich mit seiner Auswahl. Er erkennt allerdings die Bedeutung der Theorie für gewisse Fälle an, glaubt aber nicht an die Brauchbarkeit für eine Systematisierung der anorganischen Chemie. Er hat versucht, wie oben erwähnt, durch Löslichkeitsbestimmungen an komplexen Salzen einige der durch genannte Theorie akut gemachte Fragen zu beantworten, und stellt einige für spezielle Fälle gültige Regeln auf, kommt aber zu dem allgemeinen Schlusse, daß auch das Atomgewicht, also das periodische System, nicht als Basis für die Klassifikation dienen kann, daß vielmehr keine Fortschritte mehr gemacht werden können, solange das

1) Am. chem. Journ. **27**. 455—481.
2) Ib. **20**. 581; **26**. 166, 332.
3) Ib. **27**. 105—117.
4) Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**. 58—80.

periodische System als Basis benutzt wird. Einen Beweis für diesen Satz findet Verf. z. B. im Ammonium, das im periodischen System keinen Platz finde, und doch den Alkalimetallen sehr ähnlich sei. Dieses Beispiel ist wohl nicht ganz praktisch gewählt. Das Ammonium ist nichts anderes als Wasserstoff, der sich durch Anlagerung des Neutralteiles NH_3 (gemäß der Abegg-Bodländerschen Theorie) verstärkt hat, und die Alkaliähnlichkeit des Ammoniums weist nur darauf hin, daß der Wasserstoff an die Spitze der Alkaliengruppe, also der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems, gestellt werden muß in der Reihenfolge Cs, Rb, K, Na, Li, H; ohne Anlagerung ist er das schwächste der Alkalimetalle.

Gegen die Angriffe von Locke gegen ihre Theorie wenden sich R. Abegg und G. Bodländer in einer Arbeit Elektroaffinität als Grundlage der Klassifikation anorganischer Verbindungen.[1] Aus der Elektroaffinität der in einer Verbindung vorhandenen Elemente oder Radikale läßt sich ein Maximum für die Löslichkeit dieser Verbindung berechnen, sie ist aber kein ausnahmslos geltendes Maß für die Löslichkeit. Wollte die Löslichkeit das Maximum übersteigen, so müßte die Verbindung gemäß der Nernstschen Formel in die Komponenten spontan zerfallen. Kleiner als dieses Maximum ist die Löslichkeit stets, und zwar ist im allgemeinen die Löslichkeit groß, wo das Maximum hoch liegt (bei den Verbindungen aus stark elektroaffinen Komponenten), klein, wo es niedrig liegt, jedoch können sekundäre Einflüsse, namentlich die Polymorphie der festen Stoffe, die Löslichkeit weit unter das Maximum herabdrücken. Es liegen eine Reihe von Abweichungen vor, die Verff. bei der Aufstellung ihrer Theorie bereits berücksichtigt haben, eine große Anzahl der von Locke als Ausnahmen angeführten Fälle aber sind bei genauerer Überlegung keine Ausnahmen. Bei den Doppelsalzen des Typus $K_2SO_4MgSO_46H_2O$ handelt es sich um Verbindungen sehr elektroaffiner Komponenten, für die die Regel überhaupt nicht streng gültig ist, wie Abegg und Bodländer schon früher betont haben, außerdem sind hier die Löslichkeiten sehr komplizierte Erscheinungen, Spaltung in die Einzelsalze, Dissoziation derselben, Bindung von Kristallwasser usw. Eine Reihe von Beispielen Lockes beruhen auf Irrtümern seinerseits, z. B. nennt er Baryumhypophosphat unlöslich, während es in Wirklichkeit sich in 3,5 Teilen Wasser löst, also zu den bestlöslichen Salzen gehört. $Ba(JO_3)_2$ ist auch nichts weniger als unlöslich, es löst sich in 3018 Teilen Wasser. Baryumcyanid ist

1) Am. chem. Journ. 28. 220—228.

nicht schwerlöslich, sondern hygroskopisch, usw. Verff. weisen darauf hin, daß sie ihre Theorie nicht als Dogma hinstellen wollen, noch auch verlangen, daß sie von der Chemikerwelt allgemein ungeprüft Aufnahme findet, sondern sie soll eine Arbeitshypothese sein, die nur so lange am Leben bleibt, als sie Früchte trägt.

Am wenigsten Ausnahme erleidet die Elektroaffinitätstheorie anscheinend in bezug auf die Neigung zur Komplexbildung, die sehr deutlich z. B. in der Löslichkeit von „Neutralteilen" in salzhaltigem Wasser zutage tritt. So wird NH_3 am leichtesten addiert von Salzen schwacher Kationenbildner, und ist in Salzlösungen um so löslicher, je schwächer das Kation ist.

Die vorvorigjährige Arbeit von Gaus über die Beeinflussung des Ammoniakpartialdruckes von ammoniakhaltigen Salzlösungen durch die Natur des gleichzeitig gelösten Salzes[1] hatte aber gleichzeitig ergeben, daß neben der Wirkung der Neigung der Kationen zur Bildung eines NH_3-Komplexes auch noch eine rein physikalische Wirkung der Salze vorhanden ist, die wohl als die Wirkung der Änderung des Lösungsmittels durch den Salzgehalt aufzufassen ist. R. Abegg und H. Riesenfeld haben im Berichtsjahre in einer Untersuchung Über das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes[2] die Untersuchung ausgedehnt und den Einfluß der Anionen auf das Lösungsvermögen des Wassers für Ammoniak zu bestimmen gesucht. Die Versuchsanordnung war ähnlich derjenigen von Gaus. Zunächst wurde bestätigt, daß der Partialdruck des NH_3 sowohl in reinem Wasser wie in Salzlösungen von 0,5—1,0 Normalität sehr nahe dem Henrischen Absorptionsgesetze gehorcht. Bei den einzelnen Salzen ist die Partialdruckänderung des NH_3 eine nahezu lineare Funktion der Salzkonzentration. Die Anionen haben sehr verschiedene Wirkung auf den Partialdruck. Am meisten wirken die mehrwertigen Anionen und die Anionen OH', F', BO'_2, CH_3COO', $HCOO'$, ClO'_3, BrO'_3 und JO'_3. Die übrigen einwertigen Anionen wirken ganz erheblich weniger. Es scheint, daß die Neigung der Anionen zur Hydratation insofern eine Rolle spielt, als mit ihr eine Erhöhung des Ammoniakpartialdruckes Hand in Hand geht. Der Vergleich von Salzpaaren mit gleichen Anionen oder Kationen ergibt, daß ihre Wirkung auf den NH_3-Druck ungefähr additiv ist. Die Wirkung steigt in der Alkalireihe von Li zu NH_4 zu Na zu K, in der An-

1) Jahrb. 7. 51.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 40. 84—108.

ionenreihe J zu Br zu Cl zu OH. — Rothmund[1] hat gezeigt, daß die Löslichkeitserniedrigungen, die Wasserstoff, Stickstoffoxydul, Kohlensäure, Äthylacetat und Phenylthiokarbamid durch Zusatz von Salz erleiden, in derselben Salzlösung nahe gleich sind; den Stoffen dürfte sich auch NH_3 anschließen, und tut es bei Na_2CO_3, $NaNO_3$ und KNO_3; bei anderen Salzen sind größere oder geringere Abweichungen von dem gemeinsamen Verhalten der anderen Stoffe, und diese Abweichungen können als Maß für die Komplexbildung dienen. Am unzweideutigsten tritt das bei $ZnSO_4$ und $CaCl_2$ hervor, mit denen ja auch, wie Gaus gefunden hatte, das NH_3 in der Lösung eine chemische Reaktion eingeht. Es ist wahrscheinlich, daß sich NH_3-komplexe Anionen bilden, deren Anzahl mit fallender Elektroaffinität, wie bei den Kationen, zunimmt. Die relative Löslichkeitserniedrigung hat einen Temperaturkoeffizienten, es kann also gemäß der van't Hoffschen Formel

$$\frac{d \log l}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

die Wärmetönung q des Vorganges, der die Löslichkeitsänderung hervorbringt, nicht Null sein, wodurch die chemische Natur dieser Reaktion bewiesen wird.

Ähnlich wie Ammoniak verhält sich SO_2, es lagert sich vorzugsweise an schwache Ionenbildner an, und diese erhöhen somit vorzugsweise seine Löslichkeit im Wasser. Eingehendere Untersuchungen darüber hat J. J. Fox in einer Arbeit Über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen[2] gemacht. SO_2 wurde durch Salzlösungen so lange hindurchgeleitet, bis die Leitfähigkeit derselben sich nicht mehr änderte, und die aufgenommene SO_2-Menge analytisch bestimmt. Die Salze KJ, NH_4CNS, KCNS, NH_4Br, KBr, NaCNS, NH_4Cl, KCl, NH_4NO_3, KNO_3, NaBr, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 und CdJ_2 erhöhen die Löslichkeit des SO_2, welche in reinem Wasser 32,76 bei 25° und 22,43 bei 35° beträgt, in der genannten Reihenfolge, KJ am meisten und CdJ_2 am wenigsten. Die Salze NaCl, Na_2SO_4, $CdBr_2$, $CdCl_2$ und $CdSO_4$ erniedrigen die Löslichkeit, ebenfalls in genannter Reihenfolge, $CdSO_4$ am meisten, alle in einem ihrer Konzentration proportionalen Grade. Die Löslichkeit nimmt also in der Reihe der Anionen SO_4'', NO_3', Cl', Br', SCN', J' und der Kationen $Cd^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$ zu und zwar ist der Einfluß annähernd

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**. 401 (1901).

2) Ib. **41**. 458—482.

additiv. Alle Salze, außer den Sulfaten, bilden Komplexsalze der Form $MXSO_2$. Die festen Salze bilden durch Absorption des SO_2 dieselben Komplexverbindungen. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind in Kurven dargestellt mit der Salzkonzentration als Abscisse und der Leitfähigkeit als Ordinate. Diejenigen Salze, die Komplexe mit SO_2 eingehen, erleiden durch das SO_2 einen starken Leitfähigkeitsrückgang, weil langsamer wandernde Komplexionen entstehen. Wäre keine chemische Einwirkung vorhanden, so müßte sich die Leitfähigkeit der Salze durch den SO_2-Zusatz um die Eigenleitfähigkeit des letzteren ($10^4 \varkappa_{25} = 0{,}00482$) in allen Konzentrationen erhöhen, d. h. die Kurven für dies Salz und das Salz + SO_2 müßten parallel laufen, wie es für SO_4'-Lösungen auch wirklich der Fall ist. Bei den anderen Salzen laufen sie aber nicht parallel, sondern schneiden sich bei gewissen Konzentrationen, und zwar tritt der Schnittpunkt bei um so kleineren Konzentrationen auf, je stärker die Neigung zur Komplexbildung ist, am frühesten bei Jodsalzen, am spätesten bei Chloriden.

Valenztheorie und die basische resp. saure Natur der Elemente. — Viele Beobachtungen der letzten Zeit, besonders Leitfähigkeitsmessungen, aber auch das sonstige chemische Verhalten von Salzen weisen darauf hin, daß das Gesetz der konstanten Valenz nicht richtig, jedenfalls nicht streng gültig ist, daß wahrscheinlich alle Elemente nicht nur in verschiedenen Verbindungen verschiedenwertig auftreten können — daß C 2-, 3-, 4-, 5- und mehrwertig auftreten kann, darauf hat schon Kolbe hingewiesen, daß O 2- und 4-wertig sein kann, ist zweifellos —, sondern daß sie auch in denselben Verbindungen durch Addition weiterer Radikale, durch Polymerisation, durch Änderung der Temperatur und des Aggregatzustandes sowie der Verdünnung ihre Wertigkeit ändern können. Ein Ergebnis neuerer Forschung ist, daß diese sich ändernden Elemente damit oft auch ihre elektrochemische Natur ändern, daß z. B. der Sauerstoff einen entschieden mehr basischen Charakter hat, wenn er vierwertig ist, als wenn nur zwei Valenzen von ihm zum Ausdruck gelangen — und ähnlich verhalten sich andere Metalloide —, daß umgekehrt viele Metalle, wie Chrom, Eisen, Mangan, Platin u. a. um so basischer sind, je weniger positive Valenzen sie zur Geltung bringen.

Solche und ähnliche Erscheinungen, die mit der bis jetzt von den meisten Chemikern angenommenen Valenztheorie unerklärt bleiben, sucht R. Abegg in einem Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen[1] in ein neues Valenzschema mit

1) Christiania Videnskabsselskabets Skrifter I. Math.-naturw. Kl. 1902. Nr. 12.

einzufügen. Die Theorie des Verf., die eine große Reihe von chemischen Erscheinungen dem Verständnis zugänglicher machen kann, als es die alte Valenztheorie tut, nimmt an, daß zwar jedem Element eine Maximalzahl (8) von vorhandenen Valenzen zukommt, daß aber die Elemente nicht alle ihre Valenzen, die nicht von gleicher Stärke sind, zu betätigen brauchen. Im Gegensatz zu früheren ähnlichen Theorien, die auch die konstante Valenz fallen lassen, hält sich die Theorie des Verf. eng an das periodische System der Elemente. Der Gedankengang ist etwa folgender: Man darf zwischen den Affinitäten, durch welche chemische Verbindungen entstehen, und solchen, durch die Polymerisationserscheinungen hervorgerufen werden oder Molekularverbindungen zwischen Molekeln verschiedener Art sich bilden, nicht einen Wesens-, sondern nur einen Gradunterschied machen. Da erstere sich aber schwerer zerlegen, so ist man gezwungen, anzunehmen, daß es Affinitäten verschiedener Stärke gibt; auf denselben Schluß führt die Tatsache, daß Verbindungen von Stoffen, die mehrwertig auftreten können, um so stabiler sind, je weniger Affinitäten durch Bindung eines chemischen Antipoden beschäftigt sind. So hat das Chlor im $FeCl_3$ ein höheres chemisches Potential als im $FeCl_2$, d. h. es spaltet sich von $FeCl_3$ mit größerer Energieentwicklung ab, als von $FeCl_2$. Ferner muß man annehmen, daß die Valenzbetätigung eines Elementes abhängig ist von der Natur seines Gegenparts, denn Jod verhält sich den positiven Metallen (K, Na, Li usw.) gegenüber stets einwertig, den negativen Metalloiden gegenüber aber mehr- (bis 7-)wertig (Perjodate). Betrachtet man die Valenzen, wenn sie Elektroden gegenüber zur Geltung kommen, d. h. bei der Ionenbildung, so ergibt sich gleiches; es fallen dann aber einige weitere Gesetzmäßigkeiten ins Auge. Einmal werden Ladungen um so weniger gern aufgenommen, je mehr schon vorhanden sind, oder, mit anderen Worten, wird von mehreren vorhandenen freien Valenzen eine befriedigt, so werden jedesmal dadurch die noch übrigen geschwächt, und zwar geschieht dies um so mehr, je mehr Valenzen überhaupt abgesättigt werden und je näher sie sich liegen, d. h. je kleiner das Volumen des Atoms ist.

Nun entsteht die Frage: Wieviel Valenzen haben die Atome, und welcher Natur sind diese, negativer oder positiver? Zunächst zeigen Verbindungen wie PCl_5, SCl_4 und JCl_3, daß die Atome, denen wir negative Eigenschaften (als die gewöhnlichen) zuzuschreiben gewohnt sind, auch positive Valenzen hervortreten lassen können. Das zeigt sich vor allen Dingen durch die Leitfähigkeitsmessungen von derartigen Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln,

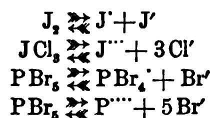
die beweisen, daß die Kräfte, die solche Verbindungen zusammenhalten, ebenso wie bei den Salzen, polarer Natur sind.[1] Es sind also mindestens die Elemente B, Si, P, As, Sb, S und J fähig, positive und negative Ladungen aufzunehmen, und zwar ergibt sich aus dieser Reihe wieder die Regel, daß die Elemente um so leichter viel positive Valenzen zur Geltung bringen, je größer ihr Atomvolumen ist. — Kommt aber bei diesen Elementen ihre eigentliche, mehr negative Natur zum Vorschein, d. h. betätigen sie ihre ungleich stärkeren negativen Valenzen, so werden sie dadurch so sehr in Anspruch genommen, daß die übrigen Valenzen nicht mehr oder nur in sehr untergeordnetem Maße in Wirksamkeit treten können. Vereinigt sich ein Halogen mit einem Metall, d. h. spielt es die Rolle eines Anions, so ist es als solches nur einwertig, S und O nur zweiwertig usw. Ähnlich wird die Sache bei den Kationen liegen. In Verbindung mit negativeren Stoffen bringen sie die der Gruppe, in der sie stehen, entsprechende Anzahl positiver Valenzen zur Geltung, in Verbindung mit positiveren Metallen aber werden sie wahrscheinlich (Beispiele dafür liegen in den Amalgamen vor) ihre negativen, dann aber auch eine größere Anzahl Valenzen betätigen können. Dabei besteht die Regel, daß mehrere negative Ladungen sehr viel weniger gern aufgenommen werden, und daher auch weniger fest gehalten werden als positive. Verf. unterscheidet zwischen Normal- und Kontravalenzen, Begriffe, deren Bedeutung sich direkt aus folgender Zusammenstellung nach dem periodischen System ergibt:

Gruppe:	1	2	3	4	5	6	7
Normalvalenzen:	+1	+2	+3	±4	—3	—2	—1
Kontravalenzen:	—7	—6	—5		+5	+6	+7

Normal- und Kontravalenzen ergänzen sich stets zu 8 Valenzen.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 43. 385—465 (1903). Walden hat die Leitfähigkeit einer großen Anzahl solcher aus zwei negativen Elementen zusammengesetzter Verbindungen, wie Br_2, J_2, JCl, PBr_5, SO_2Cl_2 usw., die in verschiedenen Lösungsmitteln wie SO_2, SO_2Cl_2 usw. gelöst waren, untersucht, und gefunden, daß sie alle vorzügliche Leiter sein können, daß man also Spaltungen wie



$$J_2 \rightleftarrows J^{\cdot} + J'$$
$$JCl_3 \rightleftarrows J^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Cl'$$
$$PBr_5 \rightleftarrows PBr_4^{\cdot} + Br'$$
$$PBr_5 \rightleftarrows P^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 5\,Br'$$

annehmen muß. Einzelheiten dieser Waldenschen Arbeit, die als eine gute Bestätigung der Abeggschen Theorie erscheint, werden wir im nächsten Jahrbuche bringen.

Die Halogene betätigen nicht mehr als eine negative Valenz, sie vereinigen sich daher mit positiv wirkenden Atomen ihresgleichen nur zu einem zweiatomigen Molekül, z. B. Cl_2, im Gegensatz zu anderen, wie P_4, S_8, O_3 usw. Die Alkalimetalle widerstreben der Betätigung von negativen Valenzen so sehr, daß die positiven Atome keine negativ fungierenden Gegenparte ihresgleichen finden und diese Metalle daher nur einatomige Moleküle bilden.

Verf. geht nunmehr zu der Besprechung der Molekularverbindungen über, von dem Standpunkt aus, den er durch obige Überlegungen gewonnen hat. Sind die Valenzen von irgend einem Element in einer Verbindung nicht ganz ausgenutzt, so können sich die übrigen Valenzen durch noch weitere Anlagerungen betätigen entweder eines Moleküls gleicher Art (Assoziation und Polymerisation) oder eines fremden Moleküls (Komplexsalzbildung, Hydrate, Alkoholate usw.). Hierfür werden Beispiele angeführt und diskutiert. Zu der zweiten Gruppe werden auch die Lösungen gezählt unter der durch die Lösungsenergie, Volumänderung, überhaupt durch das nichtadditive Verhalten der Lösungen gestützten Annahme, daß die Lösungen Verbindungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel darstellen, soweit sie nicht einfache Flüssigkeitsmischungen sind (z. B. Mischung von Paraffinen usw.). Ist diese Annahme richtig, so kann die Dissoziationswirkung eines Lösungsmittels nicht unabhängig von der Natur des Gelösten sein, wie denn auch die in Wasser starken Elektrolyten HCl und CCl_3COOH in vielen nichtwässerigen Lösungsmitteln schwache Elektrolyte sind.

Eine mit Dissoziation verbundene Auflösung eines Stoffes in einem Lösungsmittel gibt zu folgenden Gleichgewichtszuständen Anlaß.

1. Ion + Ion $\rightleftarrows$ undissoziiertes Molekül.
2. Ion + Lösungsmittel $\rightleftarrows$ Ionen-Lösungsmittelverbindung.
3. Undissoziiertes Molekül + Lösungsmittel $\rightleftarrows$ deren Verbindung.
4. Lösungsmittel + Lösungsmittel $\rightleftarrows$ assoziiertes Molekül.

Nach Brühl sind nur diejenigen Stoffe gute Lösungsmittel, bei denen das Gleichgewicht 4 sehr nach rechts verschoben erscheint. Solche Stoffe müssen aber im nichtassoziierten Zustand stets überschüssige Valenzen aufweisen. Dieselben können sich nun auch betätigen, indem statt der Assoziation eigener Moleküle entweder undissoziierte Moleküle, oder Ionen des gelösten Stoffes angelagert werden. Je nachdem die Affinität für das eine oder das andere größer ist, kommen stark konzentrierte und schwach dissoziierte oder stark konzentrierte und stark dissoziierte Lösungen zustande.

Starke Elektrolyte werden in schwachen Lösungsmitteln, deren Moleküle keine Affinität zu Ionen haben, im allgemeinen weniger löslich sein, als schwache Elektrolyte, in starken Lösungsmitteln dagegen löslicher. Die Valenzen, welche die Komplexe zusammenhalten, sind die Kontravalenzen der Einzelionen, deren Normalvalenz durch Elektron gesättigt ist. — Hieran schließt Verf. einige Betrachtungen über das periodische System. In den Hauptgruppen nimmt der Unterschied der Elektroaffinitäten zwischen Haupt- und Nebengruppe nach der Mitte des Systems hin ab, ist z. B. sehr groß zwischen den Alkalimetallen und Cu, Ag, Au, klein zwischen C, Si, Ti, Zr, Ce, Th und Ge, Sn, Pb. Alle Nebengruppen haben ihre Kontravalenzen mehr ausgebildet als die Hauptgruppen, z. B. neigen sie mehr zu Komplexbildungen. Danach ist der Unterschied in den Elektroaffinitäten und in der Betätigung von Normal- oder Kontravalenz bei der Haupt- und Nebengruppe der achten Gruppe als extrem groß zu erwarten; dies zeigt die folgende Einreihung der Gruppe zwischen die Nachbargruppen I und VII:

VII	VIII	I
—	He	Li
F	Ne	Na
Cl	A	K
Mn	**Fe, Co, Ni**	**Cu**
Br	Kr	Rb
—	**Ru, Rh, Pd**	**Ag**
J	X	Cs
—	—	—
—	**Os, Ir, Pt**	**Au**
Normalvalenz: —1	±0	+1
Kontravalenz: +7	±8	—7

Danach ergibt sich die Normalvalenz für diese Gruppe zu ±0, die Kontravalenz zu ±8, und in der Tat findet sich jene bei der Hauptgruppe, den Edelgasen, und die durch Zahl und Variabilität gekennzeichnete Kontravalenz bei den drei die Nebengruppe bildenden Triaden, wenn man diese Gruppe nach Ramsay schreibt und das System nach Lothar Meyer auf einem Zylindermantel spiralig anordnet.

Ein ähnliches Thema behandelt L. Spiegel in einer Arbeit[1] über Neutralvalenzen; dieser denkt sich die Sache so, daß Verbindungen enthaltend Stickstoff oder Sauerstoff, wenn nicht alle

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**. 365—370.

fünf resp. vier Valenzen dieser Elemente zur Geltung kommen, wenn die Verbindungen also „ungesättigt“ sind, zwei verschiedene Elektronen anlagern. Die zwei letzten Valenzen werden nie durch gleichartige, sondern stets durch je ein positives und negatives Radikal abgesättigt, doch besteht für die Absättigung kein so starkes Bedürfnis, wie z. B. bei den reaktionsfähigen Elementen für die Absättigung der ersten Valenzen, so daß sie nicht den ungesättigten oder freien Radikalen, sondern viel eher den Ionen ähneln. Verf. unterscheidet zwischen aktiven Valenzen, die sich durch Aufnahme eines Radikals zu Salzen oder eines Elektrons zu Ionen umwandeln, und inaktiven oder „Neutralvalenzen“, die die Elektronen immer nur paarweise binden, wodurch sie dann aber nicht nach außen als geladene Körper erkennbar werden. So hat Wasser die Konstitution



tion mit einem positiv geladenen Ion entsteht das basische Ion ⊕NH_3H, ebenso kann man sich das negative Ion NH_3⊖ denken. Diese neutral geladenen Stoffe sind gegen den elektrischen Strom passiv, sind wegen der Möglichkeit der wechselseitigen Abgabe ihrer Elektronen dissoziierende Lösungsmittel und lagern sich an Metallionen an, ohne deren Wertigkeit zu verändern, z. B. $Ca<^{NH_3\oplus}_{NH_3\oplus}$. Solche Ionen aber lagern bei der Vereinigung mit einem negativen Ion dasselbe nicht mehr an das Metall, sondern an den Stickstoff an, worauf gewisse Tatsachen hinzuweisen scheinen. Das Platinchlorid hat 2 Neutralvalenzpaare, durch Absättigung ihrer positiven Elektronen durch Chlor entsteht das Ion $PlCl_6''$. Die Koordinatenzahl Werners wäre dann nichts anderes als die Summe von aktiven + Neutralvalenzen, beim Platin also 6. Geht ein Element in seine höherwertige Form über, so werden dadurch entsprechend viele Neutralvalenzen eingebüßt. Verf. verspricht experimentelle Versuche, um seine Theorie zu stützen.

J. Stieglitz folgert in einer Arbeit Über positive und negative Halogenionen[1] die Existenz von negativen und positiven Chlorionen aus den Versuchen von Jakowkin[2] über das Gleichgewicht



$$HOCl + HCl \rightleftarrows H_2O + Cl_2,$$

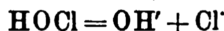
1) Journ. am. chem. Soc. **23**. 797—799.

2) Jahrb. **6**. 95 (1899).

und nimmt an, daß die unterchlorige Säure nach den Formeln

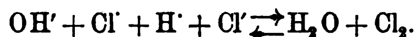


$$HOCl = H^{\cdot} + OCl'$$



$$HOCl = OH' + Cl^{\cdot}$$

dissoziiert wäre. Demnach wäre obige Reaktion zu schreiben

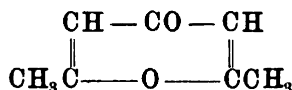


$$OH' + Cl^{\cdot} + H^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows H_2O + Cl_2.$$

Denn da, wie Jakowkin gezeigt hat, die Reaktion für H_2O und HCl eine Ionenreaktion sei, müsse sie es auch in bezug auf HClO und Cl_2 sein. Der Schluß scheint dem Ref. nicht ganz zwingend, wenn auch die Existenzmöglichkeit positiver $Cl^{\cdot}$-Ionen zugegeben wird.[1] Verf. ist beschäftigt, durch Überführungsmessungen die Wanderung des Chlors zum negativen Pol zu erweisen.

Hier mag eine Bemerkung von G. Martin[2] über die Valenz des Wasserstoffs Platz finden, die er einer Betrachtung über die Wirkung von H_2O_2 auf Permangansäure anschließt. Verf. glaubt, daß die Konstitutionsformel des H_2O_2 $\begin{matrix} O - H \\ | \quad\ | \\ O - H \end{matrix}$ sei, d. h. daß es ein Reduktionsprodukt des Sauerstoffs ist. Daß H mehrwertig sein kann, schließt er aus den Verbindungen K_2H, Na_2H, Pd_2H, NbH, Vd_3H_2, und aus Analogon zu den Haloiden, die nur dann einwertig sind, wenn sie sich mit einem positiven Element vereinigen, bei der Vereinigung mit einem negativen jedoch stets mehrwertig werden. Die Anschauung des Verf. steht also der Abeggschen Valenztheorie sehr nahe.

An diese Arbeiten lassen sich eine Reihe von Untersuchungen anschließen, die sich mit der Vierwertigkeit des Sauerstoffs beschäftigen. J. N. Collie und T. Tickle[3] haben die salzartigen Verbindungen des Dimethylpyrons



$$\begin{matrix} & CH - CO - CH & \\ & \| \qquad\qquad \| & \\ CH_3C & \text{———} O \text{———} & CCH_3 \end{matrix}$$

für Oxoniumsalze erklärt, unter der Annahme, daß sich der Sauerstoff in denselben gegenüber Säuren vierwertig verhält. A. Bayer und V. Villiger zeigten dann[4] (Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs), daß für diese Auffassung zahlreiche experimentell gefundene Tatsachen in der organischen Chemie sprechen.

1) Vgl. S. 85, Anmerkung.
2) Chem. News **86**. 50—51.
3) Journ. chem. Soc. **75**. 710—717 (1899).
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**. 2679—2698 (1901).

daß also die betreffenden Sauerstoffsalze keine Verbindungen des zweiwertigen Sauerstoffes gemäß der üblichen Valenztheorie sind, sondern daß der Sauerstoff in ihnen durch ähnliche Einflüsse, die die Valenz des Stickstoffes z. B. bei der Ammoniumsalzbildung ändern, zur Änderung seiner Basizität veranlaßt wird. In allen organischen Verbindungen ist danach der Sauerstoff zur Salzbildung befähigt.

Daß dieselben Einflüsse, die die Basizität des Stickstoffes ändern, das auch in gleichem Sinne bei den Sauerstoffverbindungen tun, erhellt z. B. daraus, daß Eintritt von Alkyl die Basizität bei beiden (übrigens auch bei Schwefelverbindungen) erhöht. Folgende Zusammenstellung zeigt dies:

NH_3 basisch	H_2O neutral	H_2S sauer
$N(C_2H_5)_3$ stark basisch	$(C_2H_5)_2O$ schwach basisch	$(C_2H_5)_2S$ neutral
$N(C_2H_5)_4OH$ sehr stark basisch	$(C_2H_5)_3OH \cdot O$ basisch	$(C_2H_5)_3OHS$ basisch

Verff. glauben, daß der im Gegensatz zu der Ammoniumsalzbildung langsame Verlauf der Reaktion des Sauerstoffes mit den Säuren so zu erklären ist, daß die Salze, z. B. das von Willstätter in gleichem Sinne gedeutete salzsaure Trialkylaminoxyd



Komplexverbindungen sind, so daß man dem Sauerstoff zwei gewöhnliche und zwei sogenannte „Komplexvalenzen“ zuzuschreiben hätte. Richtige Salze sind diese Verbindungen also nicht, worauf auch z. B. die rote Farbe des Chlorhydrates des Dibenzalacetons $(C_6H_5CHCH)_2CO + HCl$ gegenüber dem ungefärbten Dichlorid des Ketons $(C_6H_5CHCH)_2CCl_2$ hinzuweisen scheint. Verf. stellten eine große Anzahl von Verbindungen der Säuren Ferri-, Ferro-, Kobalticyanwasserstoff, Phosphorwolframsäure und Platinchlorwasserstoffsäure mit den Äthern, Äthylenoxyd und Verwandten, Alkoholen, Säuren, Estern, Aldehyden und Ketonen dar.

In einer weiteren Untersuchung[1] berichtigen die Verff. zunächst die Angabe, daß die Vereinigung von Dimethylpyron mit HCl längere Zeit erfordere. Zur Oxoniumtheorie bemerken sie, daß die schwach basischen Sauerstoffsalze, wie Alkohol und Äther, den schwachen Stickstoffbasen, den Nitrilen, an die Seite zu stellen sind; sie sind also richtige Basen.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34. 3612—3618 (1901).

In der dritten Mitteilung[1] weisen Verff. darauf hin, daß die Äthylverbindung des Magnesiummethyljodids $(C_2H_5)_2O(MgCH_3)J$ unzweifelhaft als Derivat des vierwertigen Sauerstoffes aufzufassen, und den Additionsprodukten von Äther mit Metallchloriden wie $(C_2H_5)_2OSnCl_4$ sowie den Verbindungen tertiärer Basen mit Metallchloriden an die Seite zu stellen ist. In der Verbindung des Äthers mit Triphenylmethyl $(C_2H_5)_2OC_2(C_6H_5)_6$ dagegen hat der Sauerstoff einen mehr negativen Charakter; dieser Umstand beweist die amphotere Natur desselben. Verff. beschreiben neue salzartige Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffes mit einfachen organischen Stickstoffverbindungen, sowie von Phenolen und von Oxalsäure mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen.

Einige weitere Beispiele finden sich in einer Arbeit derselben Verff.: Ein Beitrag zur Farbtheorie[2] (Dibenzalaceton und Triphenylmethan). Es zeigte sich, daß Triphenylkarbinol eine sehr reaktionsfähige OH-Gruppe besitzt, und daß es selber mit der salpetrigen Säure, sein Reduktionsprodukt Triphenylmethan mit dem Stickoxyd verglichen werden kann. Durch Einführung von drei Methyloxyden in die p-Stellung der Benzolkerne wird es zu einer sehr starken Base. Versuche beweisen dies. — Verff. weisen darauf hin, daß es wünschenswert ist, die Frage, ob man es bei den Oxoniumsalzen mit Molekularverbindungen zu tun hat, die nur in festem Zustande beständig sind, oder ob sie in Lösung den Ammoniumsalzen ähnliche Salze darstellen, auf physikalisch-chemischem Wege zu entscheiden. Eine Reihe von Autoren hat sich mit Erfüllung dieses Wunsches beschäftigt.

A. Coehn beantwortet diese Frage in einer Arbeit Ein Beitrag zur Oxoniumtheorie[3] durch Überführungsversuche. Ist letzteres der Fall, so muß z. B. in salzsaurer Dimethylpyronlösung das Dimethylpyron mit dem Wasserstoff zur Kathode wandern. Verf. fand, daß dies der Fall ist, daß die Oxoniumsalze also den Ammoniumsalzen analog sind.

Zu demselben Resultat gelangt ebenfalls durch physikalisch-chemische Messungen P. Walden in einer Arbeit Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes.[4] Besitzt Dimethylpyron basische Eigenschaften, so muß durch seinen Zusatz die Birotation des Traubenzuckers zurückgedrängt werden; der Versuch fiel negativ aus, die

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 1201—1212.
2) Ib. 35, 1189—1201, 3013—3033.
3) Ib. 35. 2673—2677.
4) Ib. 34. 4185—4202.

Birotation geht nicht schneller zurück als in Wasser, so daß der Stoff als Base sicher schwächer ist als Anilin. Wässerige Violursäurelösungen ändern ihre Farbe durch Zusatz von Basen, nicht aber durch Zusatz von Dimethylpyron; also wenn überhaupt, ist dieses sehr schwach basisch. Dagegen wird der Verteilungskoeffizient der Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol durch den Zusatz zugunsten des Wassers verschoben, ein Beweis, daß Salzbildung zwischen Dimethylpyron und Pikrinsäure stattfindet. Gefrierpunktsmessungen an Dimethylpyronlösungen unter steigendem Salzsäurezusatz ergaben gleichfalls den Nachweis der Salzbildung; gleichzeitig konnte aus dem Grad der Hydrolyse ermittelt werden, daß die Dissoziationskonstante des Pyrons etwa 3×10^{-14}, also wenig größer nur als die des Wassers ist. In Schwefeldioxyd leitet Dimethylpyron ziemlich gut, in Acetonitril ist die Leitfähigkeit sehr gering; da Tribromessigsäure in letzterem ebenfalls sehr wenig leitet, ist zu erwarten, daß die Leitfähigkeit durch Mischung beider besser wird, falls Salzbildung vorhanden ist; das bestätigte sich. Der Einfluß des Dimethylpyrons auf die Leitfähigkeit der wässerigen Pikrinsäurelösung läßt darauf schließen, daß das aus beiden entstehende Salz hydrolytisch gespalten ist, und daraus ergibt sich die Dissoziationskonstante des Dimethylpyrons zu $2{,}4 \times 10^{-14}$. Es ist als Base also stärker als Harnstoff, Taurin und Wasser, schwächer als Betaïn, Asparagin, Leucin und Glykokoll, erst recht schwächer als Anilin und Ammoniak. Setzt man Dimethylpyron zu wässeriger Natronlauge, so nimmt deren Leitfähigkeit ebenfalls ab, man muß also dem Dimethylpyron einen merkbaren amphoteren Charakter zuschreiben.

J. Walker nahm die Frage nach der Basizität des Di- und Trimethylpyrons in einer Arbeit Über Sauerstoffbasen[1] durch Verseifungsmessungen in Angriff. Es ergab sich die Stärke dieser Basen zu der Größenordnung derjenigen des Harnstoffes. Die Hydrolyse beträgt bei den salzsauren Lösungen bei 35° in 0,1 n. Lösung etwa 90, in 0,4 n. Lösung etwa 75 %.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen über den Zustand der Oxoniumsalze in Lösung wurden von O. Sackur (Über die basischen Eigenschaften des vierwertigen Sauerstoffes) auf Cineol ausgedehnt[2], welches nach Wallach und nach Baeyer besonders starke basische Eigenschaften hat. Die Leitfähigkeitsmessungen an Cineolchlorhydrat führten aber nicht zum Ziel, weil das Salz

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**. 4115—4118.
2) Ib. **35**. 1242—1252.

schwer löslich und in den großen Verdünnungen praktisch vollkommen hydrolytisch gespalten ist. Cineol ist in verdünnten Lösungen von Salz- und Salpetersäure gleich löslich und zwar löslicher als in Wasser. Da man die größere Löslichkeit in Säuren ganz allgemein als Kriterium für die basische Natur des zu lösenden Körpers ansehen kann, ist dieser Befund ein Beweis für die Basennatur des Cineols. Ferner ist ein Kriterium dafür die Abnahme der Löslichkeit durch Zusatz anderer Basen, die viel größer ist, als sich durch die Beeinflussung der Dissoziation durch den OH'-Ionenüberschuß erklären läßt, und auch erheblich größer ist, als die Löslichkeitserniedrigung durch Salzzusatz. Auch solche Versuche beweisen die basische Natur des Cineols. Übrigens ist in Essigsäurelösung die Löslichkeit des Cineols eine geringere als in den Lösungen starker Mineralsäuren, was darauf schließen läßt, daß die Löslichkeitserhöhung die Folge einer Ionen-, nicht einer Molekularreaktion ist. — Leider läßt sich die Überführung der Ionen durch den Strom der Cineolsalze, die die Elektrolytnatur derselben noch sicherer beweisen würden, in wässeriger Lösung nicht nachweisen wegen des vollkommenen hydrolytischen Zerfalls. Wohl aber kann man zu einem Resultat kommen, wenn man die Base in sehr großem Überschuß anwendet, d. h. sie selbst als Lösungsmittel benutzt. In einer Lösung z. B. von HCl in der Base befinden sich die Stoffe: die freie Base B, die Salzsäure HCl und ihre Ionen $H^{\cdot}$ und Cl', ferner das Salz BHCl und, falls dieses wirklich ein Elektrolyt ist, seine Ionen $BH^{\cdot}$ und Cl'. Bei wachsender Verdünnung der HCl-Lösung steigt die Hydrolyse, es verschwinden $BH^{\cdot}$ und Cl', und entstehen die nicht leitende Base B und HCl. Ist letztere nun in der Lösung schwach dissoziiert, was besonders bei HCl in vielen Lösungsmitteln der Fall ist, so verschwinden bei wachsender Verdünnung Ionen, die Leitfähigkeit muß also abnehmen. Das ist nun bei der HCl-Lösung in Cineol der Fall, also ist Cineolchlorhydrat ein Elektrolyt und Cineol eine Base. Diese Abnahme der molekularen Leitfähigkeit von Säuren mit der Verdünnung ist stets ein Beweis für die basische Natur des Lösungsmittels, doch ist der umgekehrte Schluß nicht gestattet, da dieser Einfluß der Basizität durch eine starke Dissoziation der bei der Hydrolyse entstehenden Säuren wettgemacht werden kann. Die Einzelheiten der Leitfähigkeitsmessungen s. im Kapitel Leitfähigkeit. Die Tatsache, daß stets nur ein Molekül der Säure an zwei Moleküle der Base gebunden sind, veranlaßt Verf. zu der Annahme, daß die beiden Ionen der Säure nicht an dasselbe, sondern an verschiedene Sauerstoffatome gebunden sind, die ihre vierte Valenz dann durch gegenseitige Bindung beschäftigen.

Sich anschließend an seine erste Untersuchung (S. 91) gibt P. Walden in einer späteren Arbeit Über den mehrwertigen Sauerstoff[1] eine zusammenfassende Darstellung über die Wertigkeitsverhältnisse des Sauerstoffes und ihre Geschichte. Naquet hat 1864 als Erster dem O Vierwertigkeit zugesprochen und Buff hat die erste Anwendung davon zur Konstitutionserklärung für H_2O_2 und BO_2 gemacht. Einwertigkeit schreibt ihm Blomstrand zu, seine 6-Wertigkeit ist mehrfach nachgewiesen worden. Verf. schließt an seine Übersicht eine weitere Bestätigung seiner Ansicht, daß der vierwertige Sauerstoff amphoteren Charakter besitzt. Da die Leitfähigkeitsmessungen in wässerigen Lösungen aus verschiedenen Gründen kein einwandsfreies Resultat geben, schlägt er einen anderen Weg ein. Ist das Dimethylpyron eine Säure, so muß es in einem basischen Lösungsmittel einen besseren Elektrolyten abgeben als in Wasser, ebenso wie ein basisches Dimethylpyron in einem sauren Lösungsmittel einen besseren Elektrolyten als in Wasser ergab. Bei Benutzung der Base Hydrazinhydrat bestätigte sich der Schluß. Einzelheiten s. Kapitel Leitfähigkeit. Da eine Ionenbildung unwahrscheinlich ist, ist eine Salzbildung zwischen den beiden Stoffen anzunehmen. Die saure Natur des vierwertigen Sauerstoffes ergibt sich übrigens auch aus dem elektrochemischen Verhalten des H_2O_2, wie es Bredig und Calvert ermittelt haben.

Auf einem ganz anderen Wege gelangt J. J. Kannonikow zu der Auffassung des Sauerstoffes als vierwertiges Element in organischen Verbindungen. Kannonikow hat eine längere Reihe von Arbeiten über dieses Thema veröffentlicht, die bisher in diesem Jahrbuche nicht besprochen worden sind (Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Zusammensetzung und Bau.)

In der ersten Arbeit[2] entwickelt er zunächst die theoretischen Grundlagen seiner Untersuchungen. Aus der Clausius-Mossottischen Formel ergibt sich die „wahre“ Dichte einer Verbindung

$$D = \frac{n^2+2}{n^2-1} d,$$

wo d die Dichte in der üblichen Definition bezeichnet. Die wahre Dichte eines Stoffes ist im flüssigen und gasförmigen Zustande dieselbe, ein Satz, dessen Richtigkeit sich aus den vielen vorhandenen

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 1764—1772.

2) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 573—640 (1899); Chem. Centralbl. **1899**. (II) 858.

Bestimmungen der Dichte d und des Brechungsexponenten n ergibt (die Abweichungen von der Regel übersteigen im allgemeinen nicht 0,3 %). Feste Körper weichen ab, weil die obiger Theorie zugrunde liegende Annahme, Kugelform der Moleküle, wegen Bildung von Molekülaggregaten nicht erfüllt ist; ebenso weichen oft solche Lösungen ab, bei denen Polymerisation anzunehmen ist.

Ferner ergeben sich Formeln für die Abhängigkeit der wahren Dichte von der Temperatur und ebenso lassen sich die aus Messungen bei verschiedenen Wellenlängen ermittelten Werte von D mit Hilfe der Cauchyschen Dispersionsformel aufeinander zurückführen.

Verf. errechnet für die wahre Molekulardichte MD der Kohlenwasserstoffe die empirische Formel

$$MD = 39{,}7m + (2n \pm m)H - 4H + a \cdot 9H - b \cdot 6H - b' \cdot 26H - c \cdot 4H,$$

worin n die Anzahl der C-Atome, $2n \pm m$ die der Wasserstoffatome, a die Anzahl der Ringschließungen, b die Zahl der Äthylenbindungen, b' die der Naphthalinoäthylenbindungen und C die Anzahl der Acetylenbindungen ist; H ist die Molekulardichte des Wasserstoffs und gleich 0,967. Die Formel stimmt auf 1 % bei 105 untersuchten Verbindungen mit dem experimentellen Befund. Die Formel läßt sich nun zu Konstitutionsbestimmungen verwerten. Als Beispiel sei das Cadinen genannt, welches nach seiner Dichte zu urteilen drei Ringbildungen und eine Doppelbindung aufweisen muß. — Für Sauerstoffverbindungen lautet die analoge Formel, wie Verf. in der zweiten Mitteilung[1] angibt,

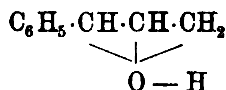
$$MD = nC + mH + pO - 23{,}7n - (p+1)12{,}7 - 3{,}87 - 2(p''-1)3{,}87 + p'4{,}84 \pm x.$$

Die Buchstaben dieser Formel, die für Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Säuren, Anhydride, Ester und Laktone gilt, bedeuten: n, m und p die Anzahl der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome; die Buchstaben C, H und O sind die Molekulardichten dieser Elemente und gleich 67, 0,967 und 126,44. p' ist die Anzahl Karbonyl- und p'' die Anzahl Äthersauerstoff und x drückt den Einfluß der Ringbildungen und verschiedenen Bindungsarten wie er sich aus der obigen, für Kohlenwasserstoffe aufgestellten Formel ergibt. Die Formel gibt die Messungen von sehr vielen Stoffen auf 1 % richtig wieder. Verf. nimmt nun diese Formel als richtig an. Wo die beobachteten MD-Werte zu groß sind, schließt er auf Polymerisation, sind sie zu klein, so wird ein Übergang aus der Keto- in die Enolform angenommen oder eine Änderung des Sauerstoffs in seine 4- oder 6-wertige

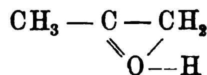
1) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 61—82; Chem. Centralbl. 1901. (I) 985.

Form. Z. B. hat Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ die beobachtete Dichte 316,49. Nimmt man bei ihm Ketoform an, so berechnet sich $MD = 326{,}07$, nimmt man jedoch Enolform an, so berechnet sich $MD = 316{,}43$, übereinstimmend mit dem gefundenen Wert.

Verf. beschäftigt sich nunmehr eingehender mit der Vierwertigkeit des Sauerstoffs. Eine Reihe von ungesättigten Verbindungen, wozu z. B. die Zimmtsäure, Zimmtaldehyd, Phoron usw. usw. gehören, geben eine zu kleine beobachtete *MD*, wobei die Differenz von der berechneten —7,74 oder ein Vielfaches dieser Zahl ist. Nimmt man aber die Konstitutionsformel entgegen der üblichen Schreibweise zu

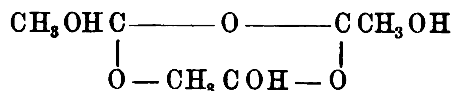


an, also mit vierwertigem Sauerstoff, so ist $MD_{\text{ber.}}$ (= 418,09) und $MD_{\text{beob.}}$ (= 418,86) in guter Übereinstimmung. Verf. sucht mit Hilfe der Annahme wechselnder Wertigkeit des Sauerstoffs eine Reihe von Isomeriefällen zu erklären, die man bisher als Stereoisomerie betrachtet. Auch gesättigte Verbindungen können allotropen Sauerstoff enthalten, es tritt erst Enolbildung ein, und die entstandene Doppelbindung gibt, wie auch in vielen anderen Fällen, Anlaß zur Bildung vierwertigen Sauerstoffs, wie z. B. Aceton in großer Verdünnung der Formel



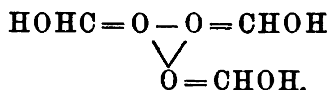
entspricht. Begünstigend auf die Änderung des Sauerstoffs in seine vierwertige Form wirken Doppelbindungen, Anhäufung von C-Atomen, Anwesenheit vieler Sauerstoffatome, hohe Temperatur und auch die Natur des Lösungsmittels. Z. B. haben Naphthole in Benzollösung normale Form, in alkoholischer Lösung enthalten sie sechswertigen Sauerstoff.

In einer weiteren Arbeit spricht J. J. Kannonikoff über die polymeren Formen der Sauerstoffverbindungen.[1] Die Polymerisation tritt entweder auf Kosten von Doppelbindungen, wie z. B. bei der Essigsäure:



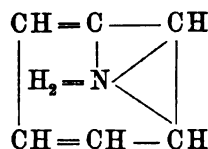
oder infolge einer Wertigkeitsvermehrung des Sauerstoffs ein, wie z. B. bei der Ameisensäure:

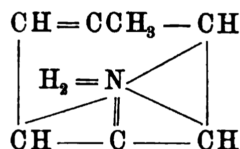
1) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 743—791; Chem. Centralbl. **1902**. (I) 618.



Verf. bespricht eine große Anzahl von weiteren Beispielen, besonders aus der Terpenreihe.

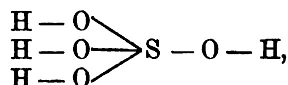
Dieselben Betrachtungen dehnt der Verf. später auf die Verbindungen des Stickstoffs aus, dessen Wertigkeit, ob er 3-, 5- oder 7-wertig ist, sich auch durch Messung der wahren Dichte seiner Verbindungen ergibt. Auch hier ist die Wertigkeitszunahme meist mit dem Verschwinden einer Doppelbindung verbunden. So weist das optische Verhalten des Anilins und des p-Toluidins auf die Strukturformeln





hin. Cyan wäre nach seinem optischen Verhalten C≡N—N≡C zu schreiben.

In einer weiteren Arbeit[1] dehnt Verf. mit Erfolg seine Rechnungen auf Chlorverbindungen aus. Die Ausnahmen von der Regel erklärt Verf. wiederum durch Wertigkeitsverschiedenheiten. Im CCl_4 zeigt das Chlor die Dichte des freien Elementes, es ist also einwertig. Doppelbindungen werden aber durch das Chlor oft aufgelöst, indem dieses dreiwertig wird: —C—Cl—C—. Schwefel verhält sich sehr ähnlich dem Sauerstoff; das Monohydrat der Schwefelsäure schreibt Verf.



also mit vierwertigem Schwefel.

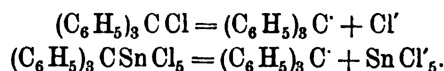
In einer Arbeit „Zur Frage über den kritischen Zustand“[2] verwendet Verf. seine Anschauungen zur Erklärung der Messungen der Größe des kritischen Volumens. Er faßt seine Betrachtungen in folgendem zusammen. Das kritische Volum ist doppelt so groß als die Größe *b* in der van der Waalsschen Gleichung. *b* steht in Beziehung zu der wahren Molekulardichte des Stoffes. Im kritischen Punkt ändern sich die Wertigkeiten des Sauerstoffs und des Kohlen-

1) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 575—597; Chem. Centralbl. **1902** (II) 1237.
2) Ib. **33**. 197—230; Chem. Centralbl. **1901** (I) 8.

stoffs, ersterer kann 4- bis 5-, letzterer 6-wertig werden. Im kritischen Punkt hat ein Stoff dieselbe Struktur und denselben Zustand, wie in einer verdünnten Lösung.

Im engen Zusammenhang mit diesen Arbeiten über den Sauerstoff steht eine analoge Untersuchung von P. Walden[1] Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs. Verf. rekapituliert zunächst die Gründe, die Kolbe seinerzeit veranlaßt haben, dem Kohlenstoff nicht nur 2- und 4-Wertigkeit, sondern auch 3- (in der Oxalsäure nahm Kolbe 3-Wertigkeit an) und 5-Wertigkeit zuzuschreiben $\left(\begin{matrix} S= \\ S= \end{matrix} C - OC_2H_5\right)$. Verf. macht ferner darauf aufmerksam, daß aus den Mitteilungen von Kannonikoff S. 94, aus Constam und Hansens überkohlensauren Salzen sowie Tanatars Verbindung H_2CO_4 hervorgeht, daß der Kohlenstoff auch mehr als fünfwertig sein kann.

Sodann bespricht Verf. die basische Natur des Kohlenstoffs. Analog, wie oben Baeyer und Villinger S. 90 bei den Oxoniumsalzen angenommen haben, kann man das Triphenylcarbinol und Triphenylmethylchlorid als eine Base $(C_6H_5)_3COH$ und ihr Chlorid $(C_6H_5)_3CCl$ als Salz auffassen; demnach müssen sie Elektrolyte bilden (Gomberg hatte in Essigsäureäthylester keine Leitfähigkeit gefunden, doch ist dieses ein schwaches Ionisierungsmittel). Verf. findet, daß das Triphenylcarbinol in flüssiger SO_2 gut leitet, besser noch als Dimethylpyron, woraus zu schließen ist, daß es eine Base ist. Im Gegensatz dazu leitet Trimethylcarbinol nicht (die Lösung des letzteren ist farblos, des Triphenylcarbinols dagegen gelb), so daß man daraus schließen muß, daß der Phenylrest einen positivierenden, der Methylrest einen negativierenden Einfluß ausübt; zugleich ergibt sich, daß es der Kohlenstoff ist, der, wenn er in größeren Anhäufungen in einem Molekül auftritt, dasselbe basisch werden läßt. Ebenso ist das Triphenylchlormethan ein guter Elektrolyt, und die Leitfähigkeit ändert sich mit der Verdünnung so, daß sie auf ein binäres Salz hinweist. Eine weitere Stütze findet diese Annahme dadurch, daß das Zinndoppelsalz $(C_6H_5)_3CClSnCl_4$ ein ebenso guter Elektrolyt ist wie KJ, während das $SnCl_4$ allein in SO_2 schlecht leitet. (Die Zahlen s. Kapitel Leitfähigkeit) Daraus ist nun wieder zu schließen, daß das Chlorid und das Doppelsalz gemeinsam das Ion $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ haben:



$$(C_6H_5)_3CCl = (C_6H_5)_3C^{\cdot} + Cl'$$
$$(C_6H_5)_3CSnCl_5 = (C_6H_5)_3C^{\cdot} + SnCl'_5.$$

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 2018—2031.

Die Analogie mit den Salzen $H^{\cdot} + PtCl'_5$, $Me^{\cdot} + ZrF'_5$, $Me^{\cdot} + TeF_5$ und $Me^{\cdot} + ThF_5$ fällt ins Auge. Das Triphenylmethylbromid leitet ebenfalls in SO_2 und zwar so gut, daß es zu den besten Elektrolyten in SO_2 zu zählen ist.

Als einfachster Repräsentant dieser Carboniumbasen wäre der Methylalkohol CH_3OH anzusehen, analog wie die Körper NH_4OH, H_3SOH, H_3OOH, H_2JOH usw. als Urtypen der Ammonium-, Sulfonium-, Oxonium-, Jodonium- usw. Basen angesehen werden können. Durch Wasserentziehung bekommt man die Stoffe NH_3 und Amine, H_2S und Sulfide, H_2O und Äther, HJ und Alkyljodide, deren chemischer Charakter mit der Natur des Elementes (N, P, S, O usw.) und der Natur und Zahl der mit ihm verbundenen Gruppen variiert. Die einfachen Wasserstoffverbindungen, die als ungesättigte Verbindungen zu betrachten sind, verhalten sich, wenn sie ungesättigt bleiben, den Metallen gegenüber wie Säuren (z. B. die Nitride $MeNH_2$, Me_2NH, Me_3N, die Sulfide HSMe, SMe_2, die Oxyde HOMe, OMe_2 usw.); wird dagegen ihr Sättigungsgrad erhöht, in dem die Elemente in eine höhere Valenzstufe übertreten, so haben sie durchaus basischen Charakter. Danach müßte auch das Methylen und seine Substitutionsprodukte, weil in ihnen der Kohlenstoff minder- (2-)wertig auftritt, sauren Charakter haben; tatsächlich wirken das Kohlenoxyd (Carbonyle) und das Acetylen (Carbide) als Säuren. Durch Additionsreaktion geht der saure zweiwertige Kohlenstoff in den dreiwertigen, den Äthylenkohlenstoff über ($H_2 = C - C = H_2$), dessen Eigenschaften wenig ausgeprägt sind; dagegen, wenn die Wertigkeit noch höher wird, wie in den gesättigten Kohlenstoffverbindungen, erhalten wir Körper von durchaus basischem Charakter.

Primäre und sekundäre Carboniumsalze vom Typus RH_2CX und R_2HCX, worin X ein Halogen darstellt, leiten sehr gering, sie bilden farblose Lösungen. Tertiäre Salze vom Typus $R'''R''R'CX$ leiten z. T. nicht und sind farblos (z. B. Jodbenzol, Bromnaphthalin), andere leiten gut, wie Trimethylmethyljodid $(CH_3)_3CJ$. Die Leitfähigkeit des letzteren steigt mit der Zeit, wobei die hellgelbe Farbe der Lösung in Dunkelgelb übergeht. Ganz grade so verhalten sich einige Halogenderivate des Terpens, z. B. Dipentendibromhydrat $C_{10}H_{16}2HJ$).

Methyljodid und sein Zinnchloriddoppelsalz leiten, ebenso wie die primären und sekundären Verbindungen, nicht, es scheinen also nur die tertiären Carboniumsalze erhebliche Leitfähigkeit aufzuweisen und wahre Elektrolyte zu sein. Es bestimmt also die Anzahl der am vierwertigen Kohlenstoff befindlichen Radikale die Fähigkeit, ihre Natur den Grad der Dissoziation.

Katalyse. — Wie im vorigen Bande dieses Jahrbuches sollen auch in diesem die wichtigsten Arbeiten über die Erscheinungen besprochen werden, die wir unter dem Namen Katalyse zusammenfassen, besonders da die Erkenntnis ihrer Wichtigkeit auch für die chemische Großindustrie sich mehr und mehr Bahn bricht.

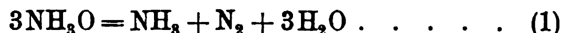
Von zusammenhängenden Darstellungen dieses Gebietes ist zunächst eine Abhandlung von G. Bredig hervorzuheben: „Die Elemente der chemischen Kinetik, mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung".[1] Wenn auch dieselbe in erster Linie für einen medizinischen Leserkreis bestimmt ist, so kann sie doch wegen der überaus klaren und übersichtlichen Anordnung des Stoffes jedem aufs wärmste empfohlen werden, der sich über die einschlägigen Fragen unterrichten will, vor allem auch dem chemischen Techniker. Als experimentelle Ergänzung dieser theoretischen Zusammenfassung dienen die von Noyes und Sammet[2] beschriebenen sehr einfachen Vorlesungsversuche, die es ermöglichen, die wichtigsten katalytischen Vorgänge mit den primitivsten Mitteln zu demonstrieren. Der von den Verff. versuchten Erklärung der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen, deren Priorität übrigens P. Rohland[3] für sich in Anspruch nimmt, kann Ref. nicht zustimmen. Da Wasserstoffionen besonders häufig Hydratationsreaktionen, z. B. Zuckerinversion usw., katalysieren, glauben die Verff. die Ursache in einer besonders starken Hydratation derselben und Tätigkeit als Wasserüberträger sehen zu dürfen. Hiergegen spricht jedoch ihre große Beweglichkeit, derzufolge wir sie, im Gegensatz zu allen anderen Ionen, als sehr wenig hydratisiert annehmen müssen.[4]

Nach der Definition von Ostwald kann ein Katalysator nur die Geschwindigkeit eines Reaktionsverlaufes verändern, während er auf dessen Richtung ohne Einfluß sein muß. Einen scheinbaren Widerspruch zu dieser Definition bietet ein System, in welchem mehrere Reaktionen gleichzeitig verlaufen, deren Geschwindigkeiten durch einen hinzugefügten Katalysator nicht gleichmäßig beschleunigt werden. Ein solches Beispiel, bei dem tatsächlich die Endprodukte der Reaktion bei Anwendung des Katalysators andere sind als ohne denselben, ist nach Tanatar[5] die Katalyse des Hydroxylamins durch Platinschwarz.

---

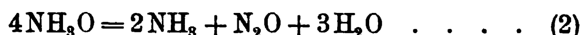
1) Ergebnisse der Physiologie **I**, 134.
2) Zeitsch. f. physik. Chem. **41**. 11.
3) Ib. **41**. 739.
4) Vgl. Fr. Kohlrausch, Ber. d. Kgl. pr. Akad. d. Wiss. **1902**. 572.
5) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 475.

Hydroxylamin zersetzt sich vollständig in alkalischer wässeriger Lösung beim Erwärmen nach der Gleichung



$$3NH_3O = NH_3 + N_2 + 3H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Doch bilden sich, wie Berthelot fand, auch immer kleine Mengen von Stickoxydul, deren Auftreten durch die Nebenreaktion



$$4NH_3O = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

erklärt werden muß. Bei Zusatz von Platinschwarz geht die Zersetzung schon bei Zimmertemperatur lebhaft vor sich, doch besteht in diesem Falle das sich entwickelnde Gas zum größten Teil aus Stickoxydul. Der Katalysator vermehrt also nur die Geschwindigkeit der Nebenreaktion (2), während er auf die der Hauptreaktion (1) ohne wesentlichen Einfluß ist. Der quantitative Nachweis wurde durch Bestimmung des entwickelten Ammoniaks geführt. Nach (2) entsteht aus einem Mol. Hydroxylamin 0,5 Mol. Ammoniak, während nach (1) nur 0,33 entstehen dürfen, der Versuch ergab 0,471 Mol. Daraus läßt sich berechnen, daß sich 17 % des angewendeten Hydroxylamins nach (1), das übrige nach (2) zersetzt hatten. Die volumetrische Bestimmung des entwickelten Reaktionsgases nach Absorption des Ammoniaks und Stickoxyduls durch Wasser ergab eine nur wenig niedrigere Zahl. Eine Erklärung des katalytischen Einflusses des Platins sieht Verf. in der Wirkung desselben als Sauerstoffüberträger (im Anschluß an Engler und Wöhler[1]), und zwar entsteht zunächst durch die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins[2] neben Ammoniak ein niederes Oxyd des Platins, das Jodwasserstoff nicht zu oxydieren vermag. Unterbricht man nämlich die Katalyse, so vermag das rasch ausgewaschene Platin zwar noch Hydroxylamin ungeschwächt zu katalysieren, wirkt jedoch nicht auf Jodkaliumlösung ein. Beim Behandeln mit Salzsäure lösen sich geringe Mengen dieses Platins auf. Das Platinoxyd oxydiert dann noch unzersetztes Hydroxlyamin zu Stickoxydul und so fort.

Auch die Zersetzung des Hydrazins wird durch Platin beschleunigt und zwar kann sie je nach der angewandten Lösung in drei verschiedenen Richtungen vor sich gehen.[3] Hydrazinsulfat zer setzt sich nach der Gleichung $3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$, reines Hydrazin nach der Gleichung $2N_2H_2 = 2NH_3 + N_2 + H_2$ und bei Gegenwart von Natronlauge nach der Gleichung $3N_2H_4 = 2NH_3 + 2N_2 + 3H_2$.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**. 1.

2) Tanatar, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 241 (1899).

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. 475.

Je alkalischer die Lösung ist, desto weniger Ammoniak wird bei der Zersetzung gebildet.

Um auch bei dieser Katalyse die Hypothese von der Sauerstoff übertragenden Wirkung des Platins aufrecht erhalten zu können, muß Verf. die Annahme machen, daß nicht Hydrazin, das ja keinen Sauerstoff enthält, sondern Hydrazinhydrat teils oxydiert, teils reduziert wird.

Diese von Tanatar im Anschluß an Engler und Wöhler zur Erklärung der katalytischen Wirkung des Platins angenommene intermediäre Oxydbildung wird von Manchot und Wilhelms[1] für Eisensalze bewiesen. Oxydationprozesse, die an und für sich nur sehr langsam vor sich gehen, treten z. B. bei Zusatz von Ferrosalzen momentan ein. So wirkt z. B. Chromsäure auf Jodwasserstoffsäure bei 0° nur sehr langsam ein. Fügt man aber Ferrosulfat hinzu, so wird augenblicklich eine beträchtliche Menge Jod frei, und zwar zwei Äquivalente für ein Äquivalent des zugesetzten Ferrosalzes. Da ein weiteres Äquivalent zur Oxydation des Ferro- zum Ferrisalze verbraucht ist, so ist es wahrscheinlich, daß das Ferrosalz primär drei Äquivalente $^1/_2$ Sauerstoff addiert und sofort zwei an den Jodwasserstoff, den sogenannten Acceptor, abgibt. Dadurch ist die wenigstens vorübergehende Existenz einer fünfwertigen Eisenverbindung bewiesen.[2] Diese Peroxydverbindung entsteht direkt aus der Ferrostufe, ohne daß es zur Bildung der Ferristufe kommt; diese entsteht erst sekundär aus der Peroxydverbindung, da die Jodausscheidung nach Verbrauch der Oxydulverbindung abbricht.

Dieselben Verhältnisse herrschen bei der Oxydation mit Permanganat, wenn man als Acceptor statt des Jodwasserstoffs Weinsäure benutzt. (Alle anderen versuchten Stoffe wurden auch ohne Ferrosalzzusatz zu rasch oxydiert.) Wiederum wurden von dem Ferrosalz drei Äquivalente $^1/_2$ O absorbiert. Bei einer Reihe anderer Oxydationsmittel wurde qualitativ ebenfalls das Auftreten eines Eisenperoxyds wahrscheinlich gemacht.

Daß auch Ferrisalze noch weiter oxydiert werden können, jedoch langsamer als Ferrosalze, sucht Verf. folgendermaßen zu beweisen. Die Lösung eines Oxydationsmittels wird mit einigen Tropfen Indigolösung blau gefärbt, und davon eine Probe mit Ferrosulfat, eine zweite mit Ferrisulfat versetzt; bei der ersteren trat zuerst Ent-

1) Ann. d. Chem. **325**. 105.

2) Aus früheren Versuchen des Verf. geht auch die Existenz eines vierwertigen Eisenoxyds FeO_2 hervor; vgl. Ber. **34**. 2487 (1901); Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**. 423 (1901).

färbung ein, bei der zweiten später und zuletzt bei einer Probe, die keinen Zusatz erhalten hatte.

Dieser Versuch scheint dem Ref. nur die verschiedene katalytische Wirkung der Ferro- und Ferrisalze, nicht aber das Auftreten einer höheren Oxydationsstufe des Eisens zu beweisen. Nach den ersten Versuchen kann man jedoch die Wirkung der Ferrosalze wohl nicht mehr als eine rein katalytische bezeichnen, da sie ja während des Prozesses in nicht umkehrbarer Weise verändert werden und daher in die Endprodukte der Reaktion eintreten.

Ebenso wie bei den Eisensalzen liegen die Verhältnisse nach Manchot auch bei den Salzen des Mangans und Chroms[1], deren katalytische Wirkung ebenfalls durch das Auftreten eines unbeständigen Peroxydes zu erklären sind. Verf. verallgemeinert diesen Schluß zu der Hypothese[2], daß die Wirkung sämtlicher Oxydationsmittel in der unmittelbaren Bildung eines instabilen „Primäroxydes" und dessen nachherigem Zerfall besteht. Bewiesen ist diese Erscheinung außer beim Eisen besonders beim Cer.

Diese Erscheinung trägt allen bisher bekannten Tatsachen ebensogut Rechnung wie die älteren Theorien und wird anregend auf die experimentelle Forschung, besonders auf die Darstellung noch unbekannter Superoxyde wirken. Sie umfaßt die Sauerstoffaktivierung bei den Metallen, den organischen Superoxyden und den Fermenten. Als notwendige Folgerung ergibt sie nach Meinung des Verf. die Auffassung, daß Wasserstoffsuperoxyd nie als Reduktionsmittel, sondern stets als Oxydationsmittel wirkt. Sein scheinbares Reduktionsvermögen beruht auf dem Zerfall des meist instabilen „Primäroxydes", das sich nach der bekannten Ostwaldschen Regel zunächst bildet.

Wie Ostwald zu wiederholten Malen nachdrücklich betont hat, genügt es zur Erklärung einer katalytischen Reaktion durch Zwischenreaktionen jedoch nicht, die Möglichkeit des Auftretens eines Zwischenproduktes nachzuweisen, sondern es muß experimentell gezeigt werden, daß die angenommenen Zwischenreaktionen tatsächlich rascher verlaufen als die ursprüngliche Reaktion. Diesen Nachweis hat wohl zum ersten Male in einwandfreier Weise Federlin[3] auf Anregung von Luther bei der Oxydation der phosphorigen Säure durch Kaliumpersulfat bei Gegenwart von Jodkalium geführt, so daß diese Reaktion mit Recht als ein Modell für die sogenannte Übertragungskatalyse (die Wagnersche Pseudokatalyse) bezeichnet

1) Ann. d. Chem. 325. 114. 125.
2) Ib. 325. 93.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. 41. 565

werden kann. Phosphorige Säure wird von Kaliumpersulfat nur unmeßbar langsam oxydiert, dagegen mit meßbarer Geschwindigkeit durch Jod. Andererseits wird Jod mit meßbarer Geschwindigkeit aus Jodkalium durch Persulfat ausgeschieden. Es gelang Federlin festzustellen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der phosphorigen Säure durch Persulfat bei Gegenwart von Jodkalium, abgesehen von kleinen Störungen, so groß war, wie sich aus den ebenfalls experimentell feststellbaren Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen berechnen ließ, daß also dieselben sich gegenseitig in ihrem Verlauf nicht wesentlich beeinflussen, ein Resultat, das keineswegs a priori vorauszusagen war. Die Geschwindigkeit der Einzelreaktionen $K_2S_2O_8$ — HJ und J — H_3PO_3 wurde durch Titration des Jods mit Thiosulfat nach konstanten Zeitabschnitten gemessen, die der Einzelreaktion $K_2S_2O_8$ — H_3PO_3 durch Bestimmung des Persulfats, und zwar durch Zusatz von konzentrierter KJ-Lösung zur entnommenen Probe und rascher Titration des ausgeschiedenen Jods. Die geringe störende Wirkung der phosphorigen Säure wurde durch Parallelversuche mit bekannten Persulfatlösungen bei Gegenwart von phosphoriger Säure ermittelt und dementsprechende Korrektionen angebracht. Zur Messung der Geschwindigkeit der kombinierten Reaktion wurde das freie Jod und das noch nicht zersetzte Persulfat bestimmt. Die berechnete Geschwindigkeit wurde als Änderung der Konzentration des freien Jod mit der Zeit, $\frac{dJ}{dt}$, angegeben. Da die so erhaltene Differentialgleichung sich nicht allgemein integrieren ließ, mußte ein Näherungsverfahren angewandt werden. Die experimentell gefundene Totalgeschwindigkeit stimmt, wie schon oben angegeben, mit der aus den Einzelgeschwindigkeiten gut überein, außer bei Gegenwart von Fe und Cu-Salzen, die die Einzelreaktion $K_2S_2O_8$ — KJ katalytisch beeinflussen. Offenbar werden dieselben durch die phosphorige Säure gebunden und dadurch in ihrer katalytischen Wirkung beeinträchtigt.

Ein weiteres Beispiel, bei dem durch die Bildung eines Zwischenproduktes die katalytische Wirkung erklärt wird, beschreibt O. Ruff[1]. Die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Schwefel gemäß der Gleichung $SO_2Cl_2 + 2S = S_2Cl_2 + SO_2$ geht bei gewöhnlicher Temperatur unmeßbar langsam vor sich, dagegen rasch bei Gegenwart auch geringer Mengen von Aluminiumchlorid. Die Ursache dieser Katalyse sieht Verf. in der intermediären Bildung einer Verbindung

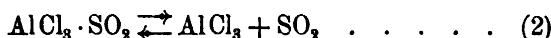
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 4453; vgl. auch Jahrb. 8. 61.

$AlCl_3SO_2$, die schon von Adrianowsky[1] beschrieben worden ist. Erhitzt man nämlich im Kohlensäurestrom Aluminiumchlorid und Sulfurylchlorid, so tritt eine Reaktion ein gemäß der Gleichung



$$AlCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows AlCl_3SO_2 + Cl_2 \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Das Chlor entweicht und die Verbindung $AlCl_3SO_2$ bleibt zurück. Durch Änderung der Konzentration der einzelnen Komponenten kann man nach dem Massenwirkungsgesetz das Reaktionsgleichgewicht beliebig verschieben. Ferner weist Verf. durch Erhitzen in offenen und geschlossenen Röhren nach, daß die Verbindung $AlCl_3SO_2$ sich in Dissoziationsgleichgewicht befindet, gemäß der Gleichung



$$AlCl_3 \cdot SO_2 \rightleftarrows AlCl_3 + SO_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Da nun auch reines Sulfurylchlorid z. T. dissoziiert ist, gemäß der Gleichung



$$SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2 + Cl_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

so muß die schließliche Zusammensetzung eines Aluminiumchlorid-Sulfurylchloridgemisches durch die drei Massenwirkungsgesetzgleichungen bedingt sein, die den umkehrbaren Reaktionen (1), (2) und (3) entsprechen. Verf. meint, daß daher durch den Zusatz von Aluminiumchlorid der Dissoziationsgrad des Sulfurylchlorids vermehrt wird.

Diese Meinung scheint dem Ref. irrig, da sich ja für die Gleichgewichtskonzentrationen der in (3) auftretenden Stoffe aus (3) wie aus (1) und (2) durch Elimination der Konzentrationen der Verbindungen $AlCl_3$ und $AlCl_3SO_2$ dieselbe Gleichung

$$C_{SO_2Cl_2} = \text{konst.}\; C_{SO_2} \cdot C_{Cl_2}$$

ergibt. Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids auf die Reaktion zwischen Schwefel und Sulfurylchlorid erklärt nun Verf. folgendermaßen. Der im System gelöste Schwefel reagiert mit dem durch Dissoziation freigewordenen Chlor unter Bildung von S_2Cl_2. Durch die hierdurch eintretende Chlorkonzentrationsverminderung müssen die Reaktionen (1) und (3) fortschreiten. Dadurch wächst die Konzentration des $AlCl_3SO_2$, das sich nach (2) wieder in $AlCl_3$ und SO_2 spalten muß. Das aus (2) gebildete $AlCl_3$ verstärkt die Reaktion (1) usw. usw. Da die Wirkung des Katalysators in einer Vermehrung des Dissoziationsgrades der reagierenden Bestandteile besteht, so schlägt Verf. vor für alle derartigen Erscheinungen

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**. 688 (1879).

den Begriff „Dissoziationskatalyse“ einzuführen, und diesen dem Begriff der Übertragungskatalyse[1] an die Seite zu stellen.

Die Einführung einer neuen Bezeichnung für die im vorstehenden geschilderte katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids erscheint dem Ref. nicht notwendig. Dieselbe ist auf die Bildung der Verbindung $AlCl_3SO_2$ nur dann zurückzuführen, wenn die Reaktionen (1) und (2) rascher verlaufen als die direkte Reaktion (3). Dieser Nachweis ist aber dem Verf., wie er selbst hervorhebt, aus experimentellen Gründen nicht gelungen. Sollte derselbe später noch erbracht werden, so müßte man auch diese Katalyse als Übertragungskatalyse auffassen.

Wie in den letzten Jahren sind auch in diesem Jahre eine Reihe von Arbeiten erschienen, die das schon so umfangreiche Tatsachenmaterial zur Frage der Sauerstoffaktivierung vermehren. E. Schaer[1] teilt im Anschluß an ältere Beobachtungen von Schönbein eine große Reihe von qualitativen Versuchen mit über der aktivierende Wirkung einer Anzahl reduzierender Stoffe, wie H_2O_2, kolloidale Platinlösung, schweflige Säure, Alkaloide usw. auf die Sauerstoffabgabe von Metallsalzen ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$), Sauerstoffsäuren (H_2CrO_4, $HClO$, $HClO_3$, HNO_3, $HMnO_4$ usw.) und organischer Superoxyde (Chinon, Benzoylsuperoxyd). Dieselbe wird nachgewiesen durch die Bläuung von Jodkaliumstärke, Entfärbung von Indigo, Phenylendiamin usw. Umgekehrt wirken auch ganz geringe Mengen von z. B. SO_2, HNO_3, H_2CrO_4 aktivierend auf die Oxydation mittels H_2O_2. Vielleicht ist in allen diesen Körpern der Sauerstoff in einem Zustande, der durch Kombination mit einem ähnlichen aktiv gemacht wird. Man könnte denselben vielleicht als dynamische Allotropie bezeichnen.

Pissarshewsky[2] fand, daß die Salze einiger Übersäuren, z. B. K_2WO_5, KVO_4, KBO_3, bei Berührung mit feinverteiltem Platin, z. B. platinierten Elektroden, Sauerstoff entwickeln. Ferner zeigt es sich, daß diese Säuren in wässeriger Lösung zum Teil in eine niedrigere Säure und Wasserstoffsuperoxyd dissoziiert sind; der Dissoziationsgrad konnte durch Ausschütteln mit Äther festgestellt werden. Es lag nun nahe, die Wirkung des Platins in der Katalyse des dissoziierten Wasserstoffsuperoxyds zu sehen und tatsächlich zeigte sich eine quantitative Übereinstimmung zwischen dem Dissoziationsgrade

1) Ann. d. Chem. **323**. 32.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**. 341.

und der durch Titration mit $KMnO_4$ gemessenen Zersetzungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Säuren.

In einer gewissen Beziehung hiermit stehen vielleicht die Beobachtungen von T. Slater Price[1] über die Katalyse der Überschwefelsäure und der Caroschen Säure. Diese, sowie ihre Salze werden durch Platin nur sehr langsam zersetzt.

Eine Mischung von Caroscher Säure mit Wasserstoffsuperoxyd wird durch Platin sehr schnell zersetzt, und zwar viel schneller, als beide Stoffe einzeln. Man kann diesen Vorgang auch als eine Reduktion der Caroschen Säure durch Wasserstoffsuperoxyd auffassen, die ohne die Gegenwart von Platin nur langsam vor sich geht.

Eine andere interessante Erscheinung zum Kapitel: Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds beschreibt A. Bach.[2] Chromsäure zersetzt bei Abwesenheit von Säuren Wasserstoffsuperoxyd unter vorübergehender Bildung eines dunkelroten Produktes, ohne selbst dauernd verändert zu werden; sie wirkt also rein katalytisch. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure dagegen wird sie durch H_2O_2 zu Verbindungen des dreiwertigen Chroms reduziert. Die quantitative Untersuchung in dem vom Verf. früher beschriebenen Apparat ergab, daß im ersten Falle nur der dem angewandten Wasserstoffsuperoxyd entsprechende Sauerstoff frei wurde, während im zweiten Falle noch außerdem jedes Molekül Chromsäure $3^1/_2$ Atom Sauerstoff abgab. Verf. glaubt, daß sich zunächst unter allen Umständen ein unbeständiges Peroxyd des Chroms bildet, das bei Abwesenheit von Säuren in das sechswertige, bei Anwesenheit in das dreiwertige Oxyd zerfällt.

Eine der am längsten bekannten katalytischen Erscheinungen ist die beschleunigende Wirkung von Wasserstoffionen auf die Esterverseifung. Wegscheider[3] fand jedoch, daß nur die Verseifung der Karbonsäureester durch Säurezusatz beschleunigt wird, dagegen nicht die der Sulfonsäureester. Hydroxylionen sind in ihrer Wirkung auf beide Säureester gleich. Nimmt man an, daß die Verseifung der Ester sowohl eine Wirkung des nichtdissoziierten Wassers wie der Hydroxylionen ist, so ergibt sich für die Karbonsäureester die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_x c_{OH'} + k_2 c_x c_{H_2O} \cdot c_{H^\cdot} = c_x \cdot c_{OH'} (k_1 + k_2' c_{H^\cdot}{}^2),$$

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 291.

2) Ib. **35**. 872.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. 52.

für die Sulfonsäureester

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_x c_{OH'} + k_2 c_{H_2O} \cdot c_x = c_x \cdot c_{OH'} (k_1 + k_2' c_{H \cdot}).$$

Bei dieser Auffassung ist bei ersteren die katalytische Wirkung proportional der zweiten, bei letzteren der ersten Potenz der Wasserstoffionenkonzentration. Die experimentelle Bestätigung geht aus eigenen Versuchen wie aus älteren von Kastle, Murrill und Frazer[1] mit p-Brombenzolsulfonsäureester hervor.

Eine Reaktion, deren Verlauf durch Wasserstoffionen negativ katalytisch beeinflußt wird, beschreibt W. Müller[2], nämlich den Zerfall von Brombernsteinsäure. Brombernsteinsäure zerfällt in alkalischer und verdünnter saurer Lösung in Bromwasserstoff und Apfelsäure, in konzentrierter in HBr und Fumarsäure. Müller fand durch Geschwindigkeitsmessung (Titration) bei 50°, daß der Reaktionsverlauf nur dann der einer monomolekularen Reaktion ist, wenn von Anfang an eine genügende Menge einer starken Säure hinzugesetzt war. Im anderen Falle ließen sich die Abweichungen von der erwarteten Reaktionsordnung dadurch erklären, daß die bei der Zersetzung frei werdende Bromwasserstoffsäure einen verzögernden Einfluß ausübte. Durch diese Hypothese geht die gewöhnliche Geschwindigkeitsgleichung $-\frac{dc_x}{dt} = k \cdot c_x$ über in $-\frac{dc_x}{dt} = k \frac{c_x}{\frac{c_0 - c_x}{2}}$, respektive

$= k \frac{c_x}{a + \frac{c_0 - c_x}{2}}$ über, wenn c_0 die Anfangskonzentration der Brombernsteinsäure, c_x die zurzeit t noch nicht zersetzte und a die Konzentration der hinzugesetzten (starken) Säure bedeutet. Das Integral dieser Gleichung steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Eine Erklärung dieser negativkatalytischen Wirkung der H'-Ionen ergibt sich nach Verf. aus der Eulerschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit, nach der dieselbe nur den elektrisch dissoziierten Anteilen der Reaktionsbestandteile proportional sein soll. Durch das Entstehen oder den Zusatz einer starken Säure wird die Eigendissoziation der schwachen Brombernsteinsäure zurückgedrängt, und zwar nach dem Massenwirkungsgesetz proportional der Konzentration der starken Säure. Es läßt sich also die obige Geschwindigkeitsgleichung direkt aus der Eulerschen Theorie ableiten.

---

1) Am. Chem. Journ. **19**. 896 (1897).
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. 483.

Auch Bruner ist eine Erklärung einer katalytischen Erscheinung gelungen, nämlich in seinen sehr gründlichen Studien über die chemische Dynamik der Bromsubstitution.[1] Die Wirkung von Brom auf Benzol geht in Gegenwart von Jod mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich, die durch Titration des nicht verbrauchten Broms mit Jodkalium und Thiosulfat bestimmt wurde. Die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten ergab, daß die Reaktion von der zweiten Ordnung ist; die Ostwaldsche Methode der Bestimmung der Zeiten, in denen gleiche Bruchteile der Reaktionsbestandteile umgesetzt werden, daß sie von der vierten Ordnung ist. Demgemäß würde sie nach der Gleichung verlaufen



$$C_6H_6 + 4Br = C_6H_5Br + HBr_3 = C_6H_5 \cdot Br + HBr + Br_2.$$

Die Hälfte des in die Reaktion eintretenden Broms wird also nach der ersten Methode noch als nicht eingetreten mitbestimmt; mithin muß die Reaktion von verkleinerter Ordnung erscheinen, und nur die zweite Methode gibt richtige Resultate. Das atomare Brom entsteht durch Dissoziation des mit dem Katalysator gebildeten Bromjods; eine einfache quantitative Beziehung zwischen der Menge des angewendeten Katalysators und der Geschwindigkeit konnte nicht festgestellt werden.

Außer Jod wirken auch die Halogensalze des Fe, Al, Sb, Th, P als Bromüberträger, am stärksten wirkt $AlBr_3$; ihr Einfluß auf die Bromierung des Nitrobenzols ist unter allen Umständen geringer, obwohl von einigen von ihnen Verbindungen mit diesem (z. B. $AlBr_3 2C_6H_5NO_2$) bekannt sind.

Richards und Stull[2] untersuchten die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Oxalsäure. Da Neutralsalze derselben durch Brom sofort, die freie Säure aber mit meßbarer Geschwindigkeit oxydiert werden, so erschien es wahrscheinlich, daß das Ion C_2O_4'' und nicht das Ion HC_2O_4' oder die ungespaltene Säure mit dem Brom in Reaktion tritt. Diese Anschauung wurde gestützt durch den teils positiven, teils negativen katalytischen Einfluß von Fremdstoffen, je nachdem sie die Konzentration der Ionen C_2O_4'' vermehrten oder zurückdrängten. So wurde die Reaktionsgeschwindigkeit vermehrt durch den Zusatz von Natriumacetat, verzögert durch den von Salzsäure. Ganz auffallend war der verzögernde Einfluß von Bromwasserstoff. Da die Zurückdrängung der Dissoziation der Oxalsäure zu dessen Erklärung nicht ausreichte, so glaubten Verff. die An-

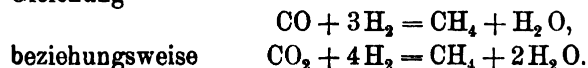
1) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. 513.
2) Ib. **41**. 544.

lagerung von Brom unter Bildung des Ions Br_3'[1] und eine dadurch bedingte Verminderung der aktiven Masse des Broms annehmen zu dürfen. Dann müßte auch der Dampfdruck des Broms in wässeriger Lösung durch den Zusatz von Bromwasserstoff vermindert werden. Der Versuch ergab die Richtigkeit dieser Annahme, da einerseits durch den Zusatz von HBr die Farbintensität einer Bromlösung abnahm, andererseits ein durch die Lösungen hindurchgeführter Luftstrom aus der HBr enthaltenden viel weniger Brom fortführte, wie durch Auffangen in Jodkaliumlösung festgestellt wurde. Der Bromwasserstoff scheint demnach auf die Oxydation der Oxalsäure durch Brom keine spezifische negativkatalytische Wirkung zu besitzen.

Eine ähnliche Erklärung findet nach Rohland[2] die scheinbare katalytische Wirkung vieler Neutralsalze auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Calciumoxyds, des Calciumsulfats und des Portlandzements. Der teils beschleunigende, teils verzögernde Einfluß von z. B. NaCl, K_2SO_4 und vieler anderer Salze auf die Hydratationsgeschwindigkeit geht parallel mit der Löslichkeitserhöhung beziehungsweise -Erniedrigung, die die genannten Stoffe in den betreffenden Salzlösungen erfahren, und die im ersteren Falle wohl durch Komplexbildung zu erklären ist. Die Erhöhung, respektive Erniedrigung der Löslichkeit muß bedingt sein durch eine entsprechende Änderung der Lösungstension, d. h. der Kraft, mit der sich der betreffende Stoff zu lösen bestrebt ist; dieser parallel ist natürlich auch die Lösungs-, bezw. Hydratationsgeschwindigkeit.

Nach Ansicht des Ref. kann man daher hier von einer katalytischen Wirkung der Neutralsalze nicht mehr sprechen, da ja durch eine Änderung der Löslichkeit das Gleichgewicht zwischen den Reaktionsbestandteilen, z. B. $CaSO_4$ und H_2O, gestört wird.

Über die katalytische „Kontakt"-Wirkung feinverteilter Metalle machen Sabatier und Senderens auf Grund umfangreicher Versuche interessante Mitteilungen.[3] Leitet man ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd, beziehungsweise Kohlendioxyd über reduziertes, erhitztes Ni, so tritt glatte Reduktion ein und zwar nach der Gleichung



$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O,$$

beziehungsweise $$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O.$$

Das Temperaturoptimum liegt bei 250, bezw. 300°. Beide Reaktionen sind exotherm, und zwar werden bei der ersten 51,1, bei

1) Vgl. die vorstehende Abhandl. von Bruner.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 437.

3) Compt. rend. **134**. 514.

der zweiten 41,2 cal. frei. Dadurch erklärt sich, daß das Temperaturoptimum bei der ersten Reaktion tiefer liegt als bei der zweiten.

Die erste Reaktion wurde auch bei höherer Temperatur studiert. Oberhalb 280° bildete sich auch CO_2 und ein feiner Niederschlag von Kohlenstoff. Je konzentrierter das Gasgemisch an CO war, desto größer wurde die Ausbeute an CO_2 und geringer an CH_4.

Fein verteiltes Kobalt[1] wirkt ähnlich wie Nickel, jedoch erst bei höherer Temperatur und schwächer; die Reduktion von Kohlendioxyd verläuft auch bei höherer Temperatur (bis 400°) ohne Bildung von CO oder C. Pt, Pd und Fe sind nicht katalytisch wirksam.

Bei Gegenwart von Cu verläuft die Reduktion des Kohlendioxyds nicht bis zum Methan, sondern nur bis zum Kohlenoxyd nach der Gleichung $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$.

Leitet man Acetylen und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel[2], so bilden sich flüssige Kondensationsprodukte, und zwar Gemische von Methan- und Naphtenkohlenwasserstoffen, die je nach den Versuchsbedingungen dem amerikanischen, kaukasischen oder galizischen Petroleum ähneln. Für die Bildung des natürlichen Petroleums stellen daher Verff. folgende Hypothese auf: Im Erdinnern befinden sich freie Alkali- oder Erdalkalimetalle und deren Carbide. Beim Eindringen von Wasser liefern dieselben H und C_2H_2, die auf dem Wege an die Oberfläche auf fein verteilte Metalle stoßen und zu Petroleum kondensiert werden.

Die Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu gesättigten durch gasförmigen Wasserstoff bei Gegenwart von Ni scheint ganz allgemein vor sich zu gehen.[3] Bemerkenswert ist, daß bei Gegenwart von Cu nur die Reduktion von α-Äthylenkohlenwasserstoffen, nicht aber von β Kohlenwasserstoffen gelingt.

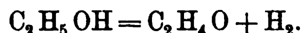
Auch Nitrokohlenwasserstoffe werden zwischen 200 und 300° bei Gegenwart von Ni reduziert[4] und zwar zu den entsprechenden Aminen, bei höheren Temperaturen zu Ammoniak und Kohlenwasserstoff, jedoch nicht vollständig; die katalytische Wirksamkeit des Cu ist wiederum schwächer als die des Ni.

Die Reduktion von Stickoxyden durch Wasserstoff bei Gegenwart von Ni führt je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Endprodukten.[5] Stickoxydul wird durch einen großen Überschuß

1) Compt. rend. **134**. 689.
2) Ib. **134**. 1185.
3) Ib. **134**. 1127; **135**. 87.
4) Ib. **135**. 225.
5) Ib. **135**. 278.

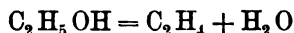
von H vollständig schon in der Kälte zu Stickstoff und Wasser reduziert. Eine Vermehrung des N_2O führt zur Bildung von nitrosen Dämpfen und durch deren Reduktion zu Ammoniak. Stickoxyd wird zu Ammoniak, Stickstoff und Wasser reduziert. Stickstoffdioxyd gibt bei 180° Ammoniak und Wasser; bei hoher NO_2-Konzentration steigert sich die Wärmeentwicklung bis zur Explosion; dasselbe tritt bei Salpetersäuredämpfen ein, auch bei Gegenwart von Cu.

Während Sabatier und Senderens die Kontaktwirkung von Metallen bei der Reduktion von Gasen studierten, so wurde sie von Ipatiew[1] zur Oxydation, beziehungsweise Wasserstoffentziehung benutzt. Wie Verf. schon früher gefunden hatte[2], wird Äthylalkohol beim Durchleiten durch ein mit Zink- oder Messingspänen gefülltes Rohr oberhalb 600° zersetzt nach der Gleichung



$$C_2H_5OH = C_2H_4O + H_2.$$

Ebenso wie Zink und Messing wirken Eisen und Zinn, Kupfer dagegen nicht; auch die Oxyde zeigen eine den Metallen ähnliche Kontaktwirkung. Ohne Katalysator geht die Zersetzung z. T. nach der Gleichung



$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$$

vor sich.

Diese zweite Reaktion wird beschleunigt durch die Kontaktwirkung von Graphit, der mit etwas Ton und Eisen verunreinigt ist (das Material, aus dem die Graphittiegel hergestellt werden), und zwar so stark, daß sich auf diese Weise eine neue Darstellungsmethode der Äthylenkohlenwasserstoffe ergibt. Wir haben hier einen zweiten Fall der zuerst von Tanatar beschriebenen auswählenden Katalyse.

Von weiteren Arbeiten, die unsere Kenntnisse über das Wesen der Katalyse durch neues Tatsachenmaterial erweitern, sind noch zu erwähnen die Arbeiten von Morrell und Crofts[3] über die Wirkung des Ferrosulfats auf die Oxydation von Monosaccharosen zu Osonen durch Wasserstoffsuperoxyd und von Lapwroth und Hamm[4] über die Umlagerung von Kampferchinonphenylhydrazon. Dasselbe besitzt eine Enol- und eine Ketoform, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Geschwindigkeit, mit der letzteres sich ein-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 1047. 1057.
2) Dieses Jahrb. **1901**. 61.
3) Proc. Chem. Soc. **18**. 55.
4) Ib. **18**. 143.

stellt, ist vom Lösungsmittel, sowie anderen gelösten Stoffen, abhängig; so wirken Basen beschleunigend, Säuren verlangsamend ein.

Von erheblich höherem theoretischen Interesse, besonders für den Elektrochemiker, sind die Versuche von H. B. Baker[1] über die katalytische Wirkung geringer Feuchtigkeitsspuren auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Es gelang Verf. beide Gase so rein und trocken darzustellen, daß ihr Gemisch selbst bei Rotglut nicht reagierte. Bei Einführung minimaler Wassermengen trat sofort Explosion ein. Eine meßbare Dissoziation der nicht ganz trockenen Gase konnte nicht nachgewiesen werden. Die Einwirkung von Sonnenlicht verursacht eine Reaktion, so daß die absolut trockenen Gase in der Dunkelheit aufbewahrt werden müssen.

Ebenfalls von elektrochemischem Interesse ist eine Arbeit von Kastle[2] und ihre Widerlegung durch Slimmer.[3] Ersterer hatte gefunden, daß die Na- und K-Salze saurer Ester durch das fettspaltende Enzym, die Lipase, nicht verseift werden, obwohl dies bei den entsprechenden freien Estersäuren der Fall war. Da eine spezifische toxische Wirkung der Salze auf das Enzym nicht statt fand, so stellte Verf. die Theorie auf, daß elektrolytisch dissoziierte Stoffe von Fermenten überhaupt nicht angegriffen werden können. Diese Verallgemeinerung widerlegte Slimmer durch Aufzählung einer Reihe von Elektrolyten, die doch durch die Kontaktwirkung von Enzymen gespalten werden, und die teils der älteren Literatur, teils eigenen Beobachtungen entnommen sind.

Schließlich sei noch eine auf Anregung von Ostwald von v. Pickard[4] ausgeführte Untersuchung über die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) unterkühlter Flüssigkeiten durch Fremdstoffe erwähnt, die zu sehr bemerkenswerten Resultaten geführt hat.

Verf. hat gefunden, daß diese schon früher bekannte Verminderung der K. G. durch Fremdstoffe, die man als eine negative Katalyse auffassen muß, unabhängig von der Natur des Fremdstoffes und nur bedingt von seiner molekularen Konzentration ist, und zwar ist sie proportional der Quadratwurzel aus dieser Konzentration. Bestätigt wurde dieses Gesetz an den verdünnten Lösungen von 26 verschiedenen Stoffen in Benzophenon; die wenigen Abweichungen lassen sich durch Assoziation und Dissoziation erklären. Benzoë-

1) Journ. Chem. Soc. 81. 400.
2) Am. Chem. Journ. 27. 481.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 4160.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. 42. 17.

säureanhydrid als Lösungsmittel erwies sich zu diesen Versuchen nicht so geeignet, weil es mit den meisten Stoffen in Reaktion trat. Die experimentell ziemlich einfach zu bestimmende molekulare Verminderung der K. G. von Benzophenon durch einen Stoff ergibt daher ähnlich wie die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung eine Methode zur Bestimmung seines Molekulargewichtes. Die Bedeutung dieser Arbeit für die Theorie der Katalyse liegt wohl darin, daß nach Wissen des Ref. zum ersten Male eine katalytische Fähigkeit eines Stoffes festgestellt wurde, die nicht von der spezifischen Natur desselben abhängig, sondern eine kolligative Eigenschaft ist.

Elektronentheorie. — In einem vor der „Institution of Electrical Engineers" gehaltenen Vortrage bespricht O. Lodge[1] die Grundzüge der bisherigen Ergebnisse der Elektronentheorie; durch die Präzision des Ausdrucks und das Fehlen schwieriger mathematischer Ableitungen ist der allgemeinverständliche Vortrag geeignet, auch demjenigen eine Übersicht über die Hauptprobleme der Elektronentheorie zu geben, der den mathematischen Entwicklungen etwa von Lorentz, Heaviside oder Abraham nicht zu folgen vermag.

Im vorigen Jahrbuch[2] wurde bereits an der Hand des Kaufmann'schen Vortrages eine Übersicht über die Entwicklung der Elektronentheorie gegeben. Es war dort auch die Frage gestreift worden, ob den Elektronen wirkliche Masse im gewöhnlichen Sinne anhaftet, oder nur „scheinbare". Es handelt sich dabei etwa um folgendes[3]: Nach der Elektronentheorie ist eine mit konstanter Geschwindigkeit sich bewegende Ladung einem konstanten elektrischen Strome äquivalent, dessen Stromstärke der Geschwindigkeit proportional ist. Jeder Änderung der Geschwindigkeit entspricht also eine Änderung der Stromstärke; deshalb werden bei jeder Geschwindigkeitsänderung in der Umgebung der Bahn des Elektrons Verschiebungsströme induziert, die nach der Lenzschen Regel der sie erzeugenden Geschwindigkeitsänderung des Elektrons entgegenwirken. Ein Elektron besitzt also vermöge seiner Ladung die Eigenschaft, einer Änderung seines Bewegungszustandes zu widerstreben, gerade wie ein schwerer Körper vermöge seiner Masse einer Bewegungsänderung widerstrebt. Nach Analogie mit mechanischen Anschauungen spricht

1) Electrician **50**. Nr. 8, 313—315, 348—349, 385—388; Engineering **74**. Heft 1927, 752—754; Institution of electr. Engin. **32**. 45—115.

2) Jahrb. 8. 45—54.

3) Im wesentlichen nach dem Vortrage von Lodge.

man deshalb von „elektrischer Trägheit" bezw. auch „scheinbarer oder elektromagnetischer Masse" des Elektrons.

Die scheinbare Masse ist konstant, solange die Geschwindigkeit des Elektrons unterhalb der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit bleibt; bei größeren Geschwindigkeiten nimmt die scheinbare Masse zu. Um sich dies plausibel zu machen, muß man daran denken, daß die Bewegung elektrischer Kraftlinien ein Magnetfeld, die Bewegung magnetischer Kraftlinien ein elektrisches Feld erzeugt. Ist u die Geschwindigkeit der Bewegung, v die Lichtgeschwindigkeit, so ist die Feldstärke abhängig von dem Verhältnis $\frac{u}{v}$. Ein Elektron erzeugt nun bei seiner Bewegung zunächst magnetische Kraftlinien geschlossene, die Bahnkurve umschlingende Kurven. Diese magnetischen Kraftlinien bewegen sich mit der Geschwindigkeit des Elektrons und erzeugen so ein elektrisches Feld, das sich dem ursprünglichen Feld des Elektrons superponiert. Es läßt sich nun zeigen, daß die Kraftlinien dieses sekundären Feldes senkrecht auf der Bahnkurve stehen; sie bewirken dann eine scheinbare Vergrößerung der Ladung des Elektrons und zugleich eine scheinbare Verschiebung der Ladung, indem die anfänglich etwa auf einer Kugelfläche gleichmäßig verteilt gedachte Ladung mit zunehmender Geschwindigkeit immer mehr nach dem Äquator zusammengedrängt wird. Dieser Umstand bedingt eine Zunahme der scheinbaren Masse des Elektrons. Allerdings wird dieser Effekt erst merklich, wenn die Geschwindigkeit des Elektrons nahe an Lichtgeschwindigkeit herankommt. Elektronen mit derartig großen Geschwindigkeiten sind in der Becquerelstrahlung radioaktiver Substanzen vorhanden. In der Tat fand denn auch W. Kaufmann[1], daß mit zunehmender Geschwindigkeit die Masse der Elektronen scheinbar zunahm. In einer Anzahl von Arbeiten sind diese Verhältnisse rechnerisch von M. Abraham[2] und experimentell von W. Kaufmann[3] untersucht. M. Abraham findet in seinen „Prinzipien der Dynamik des Elektrons", die im Auszug hier nicht gut wiedergegeben werden können, unter der Annahme, daß die Masse des Elektrons nur „scheinbare" ist, für diese scheinbare Masse die Formel:

$$m = \frac{3}{4}\frac{m_0}{\beta^2}\left[\frac{1+\beta^2}{2\beta}\ln\frac{1+\beta}{1-\beta} - 1\right],$$

1) Jahrb. 8. 358.

2) Abraham, Gött. Nachr. **1902**. 20—42; Physik. Zeitschr. 4. 57—63; Zeitschr. f. Elektroch. 865; Ann. d. Phys. **10**. 105—179.

3) Kaufmann, Physik. Zeitschr. 4. 54—57; Zeitschr. f. Elektroch. 8. 865.

wo m_0 die aus Versuchen mit geringeren Geschwindigkeiten bestimmbare konstante scheinbare Masse und $\beta = \frac{u}{v}$ ist. W. Kaufmann[1] hat diese Formel an seinen Messungen über die magnetische und elektrostatische Ablenkung der Becquerelstrahlen geprüft und gut bestätigt gefunden, so daß man also zu der Annahme berechtigt ist, daß das Elektron seine Trägheit allein seinen elektrischen Eigenschaften verdankt.

In einer Untersuchung über „Elektronenhypothese und Theorie des Magnetismus" kommt W. Voigt[2] zu dem Ergebnis: „daß die Elektronenhypothese in ihrer gegenwärtigen Gestalt, sofern man nur die regelmäßigen Umlaufsbewegungen der Elektronen unter der Wirkung quasielastischer Kräfte in Betracht zieht, somit Widerstände, und demgemäß auch Bewegungsantriebe, wie auch jede andere Art von Störungen ausschließt, sich also der alten Hypothese der Molekularströme nach Möglichkeit nähert, bei Einwirkung eines Magnetfeldes magnetische Erregungen überhaupt nicht ergibt; daß sie aber sowohl para- wie diamagnetische Wirkungen liefert, wenn man immer wiederkehrende regellos verteilte Bewegungsantriebe, wie solche bei Widerständen schon zur Kompensation des Energieverlustes nötig sind, als stattfindend annimmt. Weiter gibt die Annahme rotierender geladener Massen, die keinen Widerständen unterliegen, in einem Magnetfelde nur Diamagnetismus, läßt aber bei einwirkenden Widerständen und Bewegungsantrieben sowohl Para- wie Diamagnetismus zu."

Die Frage nach positiven Elektronen ist von W. Wien[3] in mehreren Arbeiten erörtert worden. Es handelt sich darum, ob in demselben Sinne, wie es in den Kathodenstrahlen negative Elektronen gibt, in den Kanalstrahlen positive Elektronen vorhanden sind, oder ob die Kanalstrahlteilchen als der Rest von Atomen, Molekülen oder Molekülkomplexen aufzufassen sind, der übrig bleibt, wenn ein negatives Elektron abgeschleudert ist; mit anderen Worten, ob es zwei Arten von Elektrizität gibt, oder nur negative. Die Versuche machen die letztere Annahme wahrscheinlich.

Versuche mit Kanalstrahlen führten durch die Beobachtung von Elektrodenspannung und elektrostatischer Ablenkung zu dem Schluß, daß in den Kanalstrahlen eine kontinuierliche Reihe von Elektronen[4]

1) l. c.

2) Ann. d. Phys. **9**. 115—146.

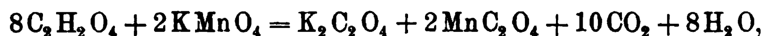
3) Ib. 8. 244; **9**. 660.

4) Verf. behält für die Kanalstrahlteilchen die Bezeichnung Elektronen bei; die Bezeichnung Ionen wäre wohl vorzuziehen.

vorhanden sei, die sich voneinander durch die Werte der spezifischen Ladung (Verhältnis von Ladung zu Masse) unterscheiden. Verf. folgert daraus, daß die spezifische Ladung während der Bewegung verkleinert wird, und zwar bei verschiedenen Elektronen in verschiedenem Grade. Die Maximalwerte für die spezifische Ladung sind in Wasserstoff etwa 10000, in Sauerstoff etwa 750, also von der Größenordnung, wie bei elektrolytischen Ionen. Nimmt man, wie man bisher getan hat, die Ladung eines negativen Elektrons gleich der des elektrolytischen Wasserstoffions an, so könnte offenbar einem positiven Elektron niemals weniger negative Elektrizität fehlen, als dieser Ladung entspricht. Die Wienschen Beobachtungen zeigen nun, daß den Kanalstrahlteilchen, wenn man annimmt, daß sie aus Atomen bestehen, weniger als die einem negativen Elektron entsprechende Elektrizitätsmenge fehlen kann. Zur Erklärung sind wohl nur folgende Annahmen möglich: Entweder besitzt das negative Elektron nur einen kleinen Teil der Ladung des Ions — d. h. ein Ion besteht aus der Verbindung von einem Atom mit einer großen Anzahl von Elektronen —, so daß die Masse des negativen Elektrons noch viel kleiner angenommen werden müßte (dieser Ansicht neigt Verf. zu), oder die Kanalstrahlteilchen bestehen nicht aus Atomen oder Molekülen, sondern aus größeren Molekülkomplexen (Molionen nach Stark).

Es ist Aussicht vorhanden, daß auch über diese Fragen die genauere Untersuchung der Becquerelstrahlung wird Aufschluß geben können.

Einige Anwendungen der Dissoziationstheorie auf rein chemische Fragen. — R. Ehrenfeld, Studie zur Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure.[1] Die Reaktion



$$8\,C_2H_2O_4 + 2\,KMnO_4 = K_2C_2O_4 + 2\,MnC_2O_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O,$$

wie die Gleichung der Oxalsäureoxydation mittels Permanganats empirisch geschrieben zu werden pflegt, ist scheinbar eine Dekamolekulare. Verf. fand durch Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit, daß die Konstanz der Konstanten

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$$

zwar im Beginn der Reaktion zu wünschen ließ, jedoch im weiteren Verlauf so vollkommen ward, wie es bei den Schwierigkeiten, die

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 33. Heft 2, 117—128.

sich für die Messungen ergaben, nur irgendwie zu erwarten war, d. h. daß die fragliche Reaktion eine monomolekulare ist. Unter Berücksichtigung des Dissoziationszustandes ergibt sich außerdem aus den Messungen, daß, wenn keine Mineralsäuren zugesetzt sind, hauptsächlich die undissoziierten Teile des Kaliumpermanganats beteiligt sind. Werden Wasserstoffionen hinzugesetzt, d. h. freie Säure, wie es bekanntlich bei der Titration geschieht, so werden dadurch die Sauerstoffionen verringert und das Oxydationspotential des Sauerstoffes im MnO_4'-Ion erhöht. Es beteiligen sich dann auch die MnO_4'-Ionen an der Reaktion.

A. A. Noyes und D. A. Kohr, Das Lösungsgleichgewicht zwischen Silberchlorid, Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und -hydroxyd.[1] In einer Mischung von KCl- und KOH-Lösung, gesättigt an Ag_2O und AgCl, gelten die Gleichungen:

$$[Ag^{\cdot}][Cl'] = L^2_{AgCl} \text{ und } [Ag^{\cdot}][OH'] = L^2_{Ag_2O}; \text{ also } \frac{[Cl']}{[OH']} = \frac{L^2_{AgCl}}{L^2_{Ag_2O}},$$

wo L_{AgCl} und L_{Ag_2O} die Löslichkeiten bedeuten, wenn man voraussetzt, daß Ag_2O sich nur unter AgOH-Bildung auflöst, und daß AgCl, wie auch AgOH in ihrer gesättigten Lösung vollkommen dissoziiert sind. Verff. untersuchten diesen Fall und den analogen Fall mit Ag_2O und $AgJO_3$. Die Resultate sind: Auf chemischem Wege wurde gefunden

Löslichkeit des AgOH $= 2{,}16 \times 10^{-4}$ Mol./Liter,
„ „ $AgClO_3 = 1{,}89 \times 10^{-4}$ „ „

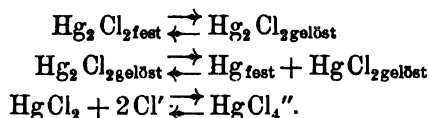
Das Verhältnis [Cl']:[OH'] in einer KCl-, KOH-, Ag_2O- und AgCl-Lösung wächst um 8 %, wenn die Konzentration der erstgenannten Salze um das Sechsfache vergrößert wird, und hat nahe den Wert 0,0100. Danach müßte die Löslichkeit des Ag_2O etwa zehnmal so groß sein als die des AgCl (nach Kohlrausch $= 1{,}5 \times 10^{-5}$ bei 25°), während gefunden wurde 14,4 mal so groß. Man muß daraus schließen, daß AgOH in wässeriger Lösung nur zu 70 % dissoziiert ist. — Die Dissoziation eines Salzes in einer Mischung kann man in der Weise ableiten, daß man die Dissoziation jedes Salzes gleich derjenigen setzt, welche es, Leitfähigkeitsmessungen gemäß, bei einer Konzentration seiner Ionen besitzt, die gleich der Quadratwurzel aus dem Produkte der Konzentrationen derselben Ionen in der Lösung der gemischten Salze ist.

Richards hat gemutmaßt[2], daß gewisse Unregelmäßigkeiten, die in der Kalomelelektrode auftreten, durch eine Einwirkung des Alkalichlorides auf das Gleichgewicht der Reaktion

1) Journ. am. chem. Soc. 24. 1141—1147; Zeitschr. f. physik. Chem. 42. 336—343.
2) Jahrb. 4. 67.



zu erklären ist. Die Sache ist weiter verfolgt worden, und die Resultate einer Arbeit von T. W. Richards und E. H. Archibald Über die Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride, ein Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen[1] bestätigen diese Vermutung. Verff. behandelten Kalomel während verschieden langer Zeiten mit Chloridlösungen verschiedener Konzentration und verfolgten die Reaktion durch Bestimmung der in Lösung gegangenen Quecksilbermengen. Es ergab sich zunächst ein Parallelismus in der Tendenz der löslichen Chloride, einerseits $HgCl_2$ zu lösen, andererseits Hg_2Cl_2 zu zersetzen. Im allgemeinen wächst mit wachsender Konzentration des Chlorides auch die Menge gelösten Quecksilbers, bei $CaCl_2$ und HCl nimmt sie erst zu, erreicht ein Maximum, und zwar ungefähr an derselben Stelle, wo die reinen Lösungen von $CaCl_2$ und HCl ein Maximum der elektrolytischen Leitfähigkeit haben, um dann wieder abzunehmen. Hieraus und aus der Tatsache, daß die Leitfähigkeit der Chloride sich durch die Quecksilberchloridauflösung nicht erheblich vermindert, schließen Verff., daß sich nicht ein undissoziiertes Doppelsalz bildet, sondern daß das $HgCl_2$ sich mit dem Cl′-Ion zu einem komplexen Anion vereinigt, ein Schluß, der schon von Le Blanc und Noyes für die Auflösung von $HgCl_2$ in HCl gezogen war. Der Reaktionsmechanismus dürfte folgender sein:



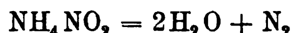
Die Annahme, daß 2 Ionen Cl′ und nicht eines sich zu dem komplexen Ion vereinigt, gibt, wenn man eine nicht vollständige Dissoziation der Komplexverbindung bei sehr konzentrierten Lösungen mit berücksichtigt, mit den Beobachtungen über das ganze Konzentrationsgebiet eine gute Übereinstimmung, denn die gelöste Hg-Menge ist dem Quadrat der spezifischen Leitfähigkeit der Salze proportional. Es sei an die durch Überführungsversuche wahrscheinlich gemachte Existenz von $CdCl_4''$-Ionen in $CdCl_2$-Lösungen (Hittorf[2]) und von $CaCl_4''$ resp. $MgCl_4''$-Ionen in MgCl und $CaCl_2$-Lösungen (Noyes[3]) erinnert.

Vom Standpunkt der Affinitätslehre ist es interessant, daß beim Quecksilberbromür die Zersetzung weiter fortschreitet als beim Chlorür,

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 40. 385—398.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 6. 389 (1890).
3) Jahrb. 8. 182.

noch weiter beim Jodür. Auch ist bemerkenswert, daß an eine quantitative Bestimmung des Merkuroions durch Fällung mit einem löslichen Chlorid nur dann zu denken ist, wenn man das Chlorid in sehr geringem Überschuß zusetzt; gemildert werden kann der Fehler durch Zusatz von Merkurisalz (Ogg[1]). Verff. meinen, daß die Wirkung von Kalomel im Darmkanal von der Auflösung desselben durch das dort vorhandene NaCl und HCl herrührt. — Versuche mit Sulfaten zeigen, daß hier die Tendenz zur Komplexbildung viel kleiner ist, als bei den Chloriden, so daß die Latimer-Clark- und Weston-Elemente durch diese Nebenreaktion nicht so beeinflußt werden, wie die Kalomelelektroden.

A. A. Blanchard, Über die Zersetzung des Ammoniumnitrites.[2] Zunächst wurde untersucht, welche Stoffe überhaupt beschleunigend auf die Reaktion



$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$$

wirken und ob bei der Zersetzung des Nitrites Nebenreaktionen eintreten. Nur solche Stoffe wirkten verändernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen und der freien salpetrigen Säure beeinflußten, die meisten Salze also nicht. Als Nebenreaktion, die aber mit der Hauptreaktion nicht verknüpft ist, die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung also unbeeinflußt läßt, tritt stets ein



$$2HNO_3 = 2NO + H_2O,$$

die durch die Anwesenheit der Wasserstoffionen bedingt ist. Stickoxydul entsteht dagegen nicht. Weiter wurde dann der Einfluß des $NH_4^{\cdot}$-, NO_2'-, $H^{\cdot}$-Ions und der undissoziierten salpetrigen Säure studiert. Die Stickstoffentwicklung ist proportional der $NH_4^{\cdot}$- und NO_2'-Ionenkonzentration, und wird sowohl durch $H^{\cdot}$-Ionen, wie auch durch HNO_2 beschleunigt. Verf. schließt daraus, daß zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, die die Stickstoffentwicklung hervorrufen. Aus der Beschleunigung durch die salpetrige Säure kann man einen Rückschluß auf die Dissoziationskonstante derselben ziehen. Nach den Versuchen des Verf. ergibt sich 0,00040, doch ist wahrscheinlich eine Korrektion anzubringen, die den Wert um 10—20 % erhöht, so daß die Übereinstimmung mit dem Wert von Schumann, 0,00045, eine gute ist.

Ch. E. Fawsitt, Die Zersetzung des Harnstoffes.[3] Die Umkehrung der berühmten Wöhlerschen synthetischen Darstellungs-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**. 294 (1898).
2) Ib. **41**. 681—708; Jahrb. **8**. 94.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. 601—629.

weise des Harnstoffes aus Ammoniumcyanat gelingt bei 100° nur in verdünnten Alkalilösungen und zwar bis zu einem Gleichgewicht, während in konzentrierteren die Umwandlung schnell fortschreitet zu Ammoniumkarbonat. Die Reaktion $CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_4OCN$ ist eine Reaktion erster Ordnung. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt. Die vollständige Reaktion bis Karbonat ist nicht meßbar umkehrbar, d. h. es läßt sich in meßbaren Mengen aus Ammoniumkarbonat nicht direkt Harnstoff gewinnen. Das Gleichgewicht der Reaktion



$$CNO' + NH_4^{\cdot} \rightleftarrows CO(NH_2)_2$$

scheint sich bei höherer Temperatur zugunsten des Cyanats zu verschieben.

C. Kullgren, Studien über die Inversion.[1] Die Inversion von Rohrzucker ist eines unserer wichtigsten Mittel, um das Vorhandensein von Wasserstoffionen, z. B. Hydrolyse, nachzuweisen. Nun nimmt der Inversionskoeffizient mit dem Fortschritt der Reaktion stark zu, und man hat dies durch Entstehen von Wasserstoffionen, die katalytisch auf die Reaktion einwirken, zu erklären gesucht, und man hat ferner die Inversion in reinem Wasser auf die Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen des Wassers zurückführen wollen. Verf. zeigt nun, daß zu einer so schnellen Inversion, wie sie bei 100° im reinen Wasser von Smith beobachtet ist, mindestens eine Wasserstoffionenkonzentration von $3 \cdot 10^{-5}$ g/Liter nötig ist. Nun ist die Dissoziationskonstante

des Wassers . . .	$0,79 \cdot 10^{-14}$	bei 21°,
„ Rohrzuckers . .	$1,05 \cdot 10^{-13}$	„ 21°,
„ Invertzuckers . .	$7,2 \cdot 10^{-13}$	„ 25°,

so daß man es in einer $^1/_5$ normalen Rohrzuckerlösung im besten Falle auf etwa $4 \cdot 10^{-7}$ g $H^{\cdot}$-Ionen pro Liter bringen kann. Die Menge reicht also zur Erklärung der Inversion im reinen Wasser nicht aus. Verf. fand nun, daß bei der Inversion neben dem Invertzucker eine andere Säure in einer der Invertzuckermenge äquivalenten Menge entsteht. Die Inversion wird durch die $H^{\cdot}$-Ionen des Wassers und des Rohrzuckers in Gang gebracht und dann durch die in immer größerer Menge entstehende Säure immer mehr beschleunigt. Die Luft hat keinen Einfluß auf den Verlauf. Berücksichtigt man die Entstehung der Säuren bei der Inversion für die Geschwindigkeitsformel, so gibt diese den späteren und größeren Teil des Verlaufes

1) Bihang till Sved. Vetensk. Acad. Handl. **27**. (2) Nr. 2; Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. 407—426.

gut wieder. Bei der Inversion durch Salze wird ebenfalls Säure gebildet, die die Inversion beschleunigt, aber in um so geringerem Grade, je mehr das Salz hydrolytisch zerfallen ist.

Als Nebenresultat findet Verf. die Dissoziationskonstante des Wassers bei 100° zu etwa $6{,}40 \cdot 10^{-13}$, während Kohlrausch aus der Leitfähigkeitszunahme des Wassers mit der Temperatur auf etwa $7{,}2 \times 10^{-13}$ schloß, also gute Übereinstimmung.

L. W. Mac Cae, Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäuren.[1] Verf. betrachtet die Vorgänge vom Standpunkt der Ionentheorie und des Massenwirkungsgesetzes. Arsenige Säure dissoziiert auf zwei Weisen, als Säure und als Base:



$$OH' + H_2AsO_3^{\cdot} \rightleftarrows H_3AsO_4 \rightleftarrows H_2AsO_4' + H^{\cdot}.$$

Die $H^{\cdot}$-Konzentration ist merklich; folglich ist nach der Gleichung $[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = $ konst. die OH'-Konzentration sehr klein und nach der Gleichung

$$[OH'] \cdot [H_2AsO_3^{\cdot}] = K \cdot [H_3AsO_4]$$

die Konzentration der $H_2AsO_3^{\cdot}$-Ionen ebenfalls nicht gering. Sättigt man dauernd mit H_2S, so ist $[SH']$ größer als $[OH']$. Es entsteht Monosulfoxyarsensäure



$$SH' + H_2AsO_3^{\cdot} = H_3AsO_3S.$$

Diese kann nach zwei Weisen basisch zerfallen



$$SH' + H_2AsO_3^{\cdot} \rightleftarrows H_3AsO_3S \rightleftarrows OH' + H_2AsSO_2^{\cdot}$$

und zwar, wenn SH' im Überschuß vorhanden ist, tut sie es hauptsächlich unter OH'-Abspaltung. Nun vereinigt sich HS' mit $H_2AsSO_2^{\cdot}$ zu Disulfoxyarsensäure. Auch diese spaltet OH-Ionen ab, lagert HS'-Ionen an usw., bis die Sulfoarsensäure Sulfid bildet:



$$2\,H_3AsS_4 = As_2S_5 + 3\,H_2S.$$

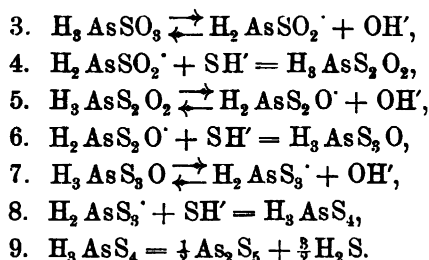
Die Reaktionen verlaufen wegen der kleinen Ionenkonzentration langsam; während des Reaktionsverlaufes findet man analytisch zuerst hohe Konzentration an Monosäure, dann an Disäure usw. Fügt man $H^{\cdot}$ in Form starker Säuren hinzu, so nimmt OH' ab und $H_2AsO_3^{\cdot}$ zu; Säure beschleunigt also die Reaktion, wie die Erfahrung lehrt. Der Gang der Reaktion ist also folgender:

1. $H_3AsO_4 \rightleftarrows H_2AsO_3^{\cdot} + OH'$,
2. $H_2AsO_3^{\cdot} + SH' = H_3AsSO_3$,

---

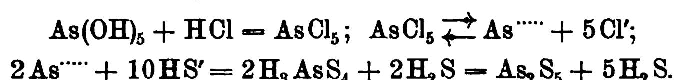
1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**. 36—50 (1901).

2) Journ. Am. chem. Soc. **24**. 661—667.



$$3.\ H_3AsSO_3 \rightleftarrows H_2AsSO_2^{\cdot} + OH',$$
$$4.\ H_2AsSO_2^{\cdot} + SH' = H_3AsS_2O_2,$$
$$5.\ H_3AsS_2O_2 \rightleftarrows H_2AsS_2O^{\cdot} + OH',$$
$$6.\ H_2AsS_2O^{\cdot} + SH' = H_3AsS_3O,$$
$$7.\ H_3AsS_3O \rightleftarrows H_2AsS_3^{\cdot} + OH',$$
$$8.\ H_2AsS_3^{\cdot} + SH' = H_3AsS_4,$$
$$9.\ H_3AsS_4 = \tfrac{1}{2}As_2S_5 + \tfrac{3}{2}H_2S.$$

Man kann die Reaktion in Gegenwart von starken Säuren auch so auffassen, daß die durch Wasseranlagerung entstehende Base H_5AsO_5 mit der Salzsäure reagiert:



$$As(OH)_5 + HCl = AsCl_5;\ AsCl_5 \rightleftarrows As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 5Cl';$$
$$2As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 10HS' = 2H_3AsS_4 + 2H_2S = As_2S_5 + 5H_2S.$$

C. Pomeranz, Beitrag zur Kenntnis racemischer Gemische[1] und Über die Löslichkeit der Salze optisch aktiver einbasischer Säuren.[2] Verf. sucht die Frage zu beantworten, wie sich die Löslichkeit des Silbersalzes einer aktiven Säure zu der eines Gemenges der Silbersalze von Rechts- und Linkssäure verhält. Er gelangt unter Berücksichtigung der Dissoziation zu einer Formel, die die Berechnung der einen Löslichkeit aus der anderen gestattet, und Werte gibt, die mit den Löslichkeitsdaten in der Literatur annähernd stimmen.

F. K. Cameron und A. Seidell, Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen von Elektrolyten.[3] Cameron hatte gefunden, daß die Löslichkeit des Gipses in Kochsalzlösungen bei wachsender NaCl-Konzentration bis zu einem Maximum wächst, um dann wieder zu fallen.[4] Verf. haben eine Reihe weiterer Salze untersucht, und gefunden, daß das Maximum sich auch bei anderen, z. B. $MgCl_2$ findet. Die Löslichkeitskurven in den Salzen zeigen überhaupt eine Reihe von Merkwürdigkeiten, die sich nicht mit den einfachen Massenwirkungsregeln erklären lassen. Es muß vorläufig dahin gestellt bleiben, ob die Erscheinungen durch Bildung komplexer Ionen zu erklären sind, oder mit der Kontraktion des Lösungsmittels irgendwie zusammenhängen. — Ähnliche Verhältnisse zeigen die Löslichkeiten von Calciumkarbonat in Salzlösungen.[5]

---

1) Chem. physik. Ges. Wien Sitz. v. 8. März 1902.
2) Monatshefte f. Chem. **23**. 747—752.
3) Journ. of phys. Chem. **5**. 643—655.
4) Ib. **5**. 556—576.
5) Ib. **6**. 50—56.

E. Bauer, Allgemeiner Bericht über Sauerstoffaktivierung.[1] Verf. stellt die bis jetzt geäußerten Ansichten und veröffentlichten Arbeiten über das Thema zusammen und bespricht sie an der Hand von Beispielen.

J. Messner, Über Indikatoren.[2] Verf. bespricht die Indikatorentheorie vom Standpunkt der neueren Theorien der Lösungen. Er empfiehlt im Anschluß daran, die Studierenden hauptsächlich auf den Gebrauch von Phenolphtaleïn und Methylorange einzuüben, da die anderen Indikatoren nur in seltenen Fällen nötig würden.

C. Glücksmann[3], Zur Theorie der maßanalytischen Indikatoren. Verf. bekämpft die auf der Dissoziationstheorie beruhende Indikatorentheorie. Er hält den Farbenumschlag für tautomere Erscheinungen. Im übrigen leugnet er die Berechtigung einer theoretischen Behandlung der Wirkungsweise der Indikatoren, da doch die analytische Chemie eine empirische Wissenschaft sei. Die Wissenschaft sei deshalb nicht befähigt, der Analytik die wissenschaftlichen Grundlagen zu bieten!!

Mit dieser Arbeit beschäftigt sich eine kleine Notiz von A. Thiel[4], der zunächst nachweist, daß Glücksmann mit seinem Erklärungsversuch der Farbenerscheinungen kein Glück gehabt hat und der die allgemeinen Bemerkungen desselben über die Bedeutung der Wissenschaft für die praktische Analytik ad absurdum führt.

A. G. Green[5] glaubt nicht, daß die Farbänderung bei gewissen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe, zu denen auch Phenolphthaleïn gehört, Ionenphänomene sind, sondern vielmehr von dem Übergang eines Carbinols in eine chinoide Verbindung herrühren. Folgende Beobachtungen führen ihn zu seiner Ansicht. Färbt man eine starke wässerige Lösung von Phenolphtaleïn durch NaOH im Überschuß, verdünnt stark mit kaltem Wasser und neutralisiert mit Essigsäure, so wird die Lösung nicht entfärbt (weil das $NaCH_3COO$ hydrolytisch gespalten ist und die Lösung OH-Ionen neben wenig dissoziierter CH_3COOH enthält, Ref.), wird aber die Lösung sauer gemacht, so verschwindet die Färbung (weil nun durch die $H^{\cdot}$-Ionen nach dem

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**. 53—59.

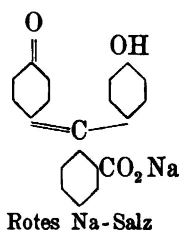
2) Zeitschr. f. angew. Chem. **1902**. 142.

3) Zeitschr. Österr. Apotheker-Verein **40**. 817—820, 841—844, 865—872, 893—898, 913—917, 937—941. (Nach einem der Ref. von Bodländer, Centralblatt **1902**. [2], 819.)

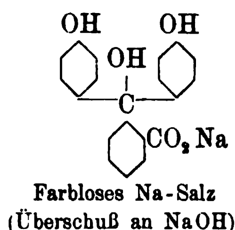
4) Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**. 212—217.

5) Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie **1**. 413—414; Chem. Centralbl. **1902**. II. 683.

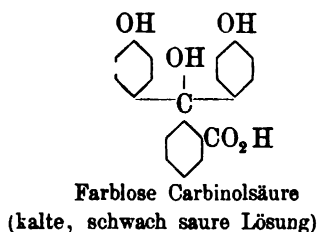
Massenwirkungsgesetz die OH′-Ionen weitergehend fortgeschafft werden, Ref.), und nach Zusatz von NaOH bis zu schwacher Alkalität tritt die Nelkenfarbe der ursprünglichen Lösung wieder auf. Erhitzt man die farblose schwachsaure Lösung (d. h. vertreibt man die gelöste Kohlensäure, Ref.), so bringt ein Zusatz von NaOH zu der wieder abgekühlten Lösung die sattrote Farbe hervor, und die Lösung enthält einen schwachen Niederschlag. Verf. macht sich folgendes Bild von dem Vorgang



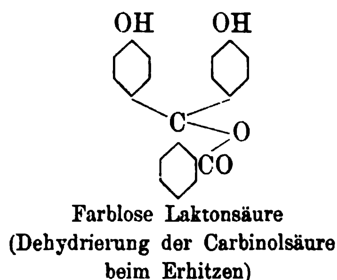
Rotes Na-Salz



Farbloses Na-Salz
(Überschuß an NaOH)



Farblose Carbinolsäure
(kalte, schwach saure Lösung)



Farblose Laktonsäure
(Dehydrierung der Carbinolsäure
beim Erhitzen)

und gibt folgende Erklärung dazu: Die Carbinolsäure zeigt deutlich eine größere Neigung zur Anhydridbildung zwischen dem Carbinolhydroxyl und HCO_2 als zwischen dem ersteren und dem phenolischen OH, und führt daher eher zu einem farblosen Lakton als zur Bildung einer gefärbten chinoïden Verbindung. Andererseits dürfte durch Zusatz von NaOH zu dem Lakton des letzteren als direkt in ein chinoïdes Na-Salz umgelagert erscheinen, ohne Zwischenbildung des Carbinols, möglicherweise durch direkte Überführung des Na-Atoms vom Phenol- zum Laktonsauerstoff.

Fuchsin, Kristallviolett und Malachitgrün geben, wenn sie mit gerade zur Gelbfärbung genügendem HCl versetzt sind (und also ihre Dissoziation durch die Cl′-Ionen zurückgedrängt ist, Ref.), beim Verdünnen mit viel Wasser eine rote, violette resp. grüne Lösung (denn nun genügt die Konzentration der aus der HCl stammenden Cl′-Ionen nicht mehr, um die Dissoziation der Farbstoffe zu unterdrücken, Ref.). Wird mit Kochsalzlösung statt mit

Wasser verdünnt, oder Metallchlorid hinzugegeben, so bleibt resp. wird die Lösung wieder gelb (weil nun wieder mehr Cl'-Ionen da sind, die die Dissoziation z. B. des Fuchsin



$$C_{20}N_3H_{20}Cl \rightleftarrows C_{20}N_3H_{20}^{\cdot} + Cl'$$

unterdrücken, Ref.). Zusatz von CH_3COONa zur gelben Salzlösung bewirkt das Wiederauftreten der Farben (ist ohne weiteres mit Hilfe der Dissoziationstheorie nicht zu erklären; man müßte zunächst Versuche anstellen, wie sich Lösungen von $NaCl + HCl$ verhalten, wenn Natriumacetat hinzugefügt wird. Es ist möglich, daß eine Doppelsalzbildung eintritt). Verf. gibt eine analoge Erklärung für den Vorgang wie oben.

J. Joly, Einige Experimente und Theorien über Sentimentation.[1] Das Absitzen suspendierter Pulver wird oft durch Elektrolyte beschleunigt. Manchmal geschieht das Absitzen so, daß eine deutlich markierte Trennungsfläche zwischen klarer Lösung und Suspension bleibt, deren Sinken ein Maß für die Absetzungsgeschwindigkeit ist. Das Entstehen einer scharfen Trennungsfläche ist an einen Minimalwert der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten gebunden, der für einwertige positive Kationen etwa fünfmal größer ist als für zweiwertige. Durch Aufschütteln wird der Niederschlag derart geändert, daß die Trennungsschicht nicht wieder zur Erscheinung zu bringen ist. Verf. knüpft an die Versuchsmitteilungen theoretische Erklärungsversuche. Das hohe elektrostatische Feld der Ionen treibt die Stoffteilchen, die geringere Dielektrizitätskonstante haben, nach Orten niederer Feldstärke.

Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf physiologische und medizinische Fragen. — Ein zusammenfassender Vortrag über Gefrierpunktsbestimmung und ihre Bedeutung für die Biologie ist von R. Rosemann vor dem Greifswalder naturwissenschaftlichen Verein gehalten worden.[2] Verf. spricht über die in unserem Jahrbuch schon des öfteren betonte Wichtigkeit physikalisch-chemischer Untersuchungen, besonders der osmotischen und Gefrierpunktsmessungen für physiologische und biologische Forschung. Auf den Artikel kann wegen seiner vorzugsweise referierenden Natur im einzelnen nicht eingegangen werden, zumal wir schon im Vorjahre einen referierenden Artikel über dasselbe Thema von Paul eingehend besprochen haben.[3] Nur darauf sei hingewiesen,

1) Dubl. Transact. (2) 7. 391—402; Beiblätter 26. 930—931.
2) Sitzung vom 4. 12. 01. (13 Seiten); Beiblätter 27. 33.
3) Jahrbuch 8. 97.

daß Rosemann selber ein ziemlich umfangreiches experimentelles Material zu dieser Frage gestellt hat. Als Beispiel sei eine neuere Arbeit desselben über den Gefrierpunkt tierischer Gewebe genannt[1], in welcher er die Gefrierpunkte der zu einem Brei zerhackten Gewebe, in einem Beckmannschen Apparat gemessen, mit denjenigen von tierischen Flüssigkeiten vergleicht. Während z. B. der Gefrierpunkt des Kaninchenblutes bei etwa — 0,61° liegt, beträgt der der Leber im Mittel — 0,71, des Gehirns ebenso, der Muskeln — 0,86. Froschblut friert bei — 0,39, Froschmuskel bei — 0,60°. Eiweißkörper wirken natürlich, weil sie hohes Molekulargewicht haben, im Verhältnis der zugesetzten Gewichtsmengen sehr wenig auf den Gefrierpunkt. So änderte die Eiweißentziehung den Gefrierpunkt des Blutes nur um 0,01°.

An diese Veröffentlichung möchten wir die Inhaltsangabe einer Untersuchung von Carrara[2] anschließen über den osmotischen Druck und die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Blutes bei der gerichtsärztlichen Diagnose des Ertrinkungstodes und bei der Fäulnis. Kryoskopische Untersuchungen der Flüssigkeiten der beiden Herzhälften lassen erkennen, ob der Tod durch Ertrinken erfolgt ist, und ob die ins Blut eingedrungene Flüssigkeit Süß- oder Meerwasser war. Bei Ertrunkenen ist die Lösung in der linken Herzhälfte stets verdünnter als in der rechten, weil das Wasser durch die Lunge in erstere eindringt. Ist der Tod nicht durch Ertrinken verursacht, so ist der Unterschied zwischen dem osmotischen Druck der beiden Herzhälften und dem des Blutes sehr klein. Leitfähigkeitsmessungen haben, wenn schon Fäulnis eingetreten war, bisher zu keinem Resultate geführt.

Ganz besonderes Interesse verdient und findet die Wirkung der Ionen auf lebende Wesen oder Bakterien sowie auch auf Pflanzen. Auch hierüber ist bereits eine große Anzahl von Arbeiten veröffentlicht worden, in denen besonders die antiseptischen Wirkungen der Ionen untersucht worden sind, die wir im Jahrbuch stets verfolgt haben. Auch in diesem Jahre sind wiederum eine Reihe von Arbeiten auf diesem Gebiet zu nennen.

So hat W. Sigmund[3] die Beziehungen des Atomgewichtes und der elektrolytischen Dissoziation zur physiologischen

1) Verh. d. deutsch. Naturf. u. Ärzte **1901**. II 522—527.

2) Viertelj. Schr. gerichtl. Med. öff. Sanitätsw. **24**. Nr. 2; Chem. Centralbl. **1902**. II 1435.

3) Jahresber. der Staatsrealschule in Karolinenthal; Chem. Centralbl. **1903**. I. 94.

Wirkung untersucht, und zwar die Wirkung verschiedener Salze auf die Keimung von Erbsen, Roggen und Raps. In folgenden Reihen sind die Elemente nach ihrer Giftwirkung auf die dahinter stehenden Samen geordnet, die ersten am wenigsten, die letzten am stärksten giftig. Die Versuche wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, mit 0,5 prozentigen Nitratlösungen gemacht.

1. Ca, Sr, Mg, Ba, Be für alle Samen,
2. K, Na, Rb, Cs, Li für Erbsen und Roggen,
   K, Rb, Na, Cs, Li für Raps,
3. W, Mo, U, Cr (Na-Salze) für Erbsen und Roggen,
   W, Mo, Cr, U (Na-Salze) für Raps,
4. Ce, Ti, Zr, Th für Erbsen,
   Ce, Th, Ti, Zr für Roggen,
   Ce, Th, Zr, Ti für Raps,
5. S, Te, Se (Natriumsulfat, -tellurat, -selenat) für alle.

In den Gruppen 1—4 sind die Elemente mit mittleren Atomgewichten die am wenigsten giftigen, in der Gruppe 5 ist es umgekehrt. Verf. bespricht die Versuche anderer Forscher, die für die Beziehung zwischen periodischem System und Giftigkeit Anhaltspunkte geben, und schließt mit Erörterungen über Beziehung zwischen Dissoziation und Giftwirkung.

Wir nennen ferner die Arbeit von J. H. Kastle über die Inaktivität der Lipase gegen die Salze gewisser saurer Ester betrachtet im Lichte der elektrolytischen Dissoziationstheorie.[1] Neutrale Ester zweibasischer Säuren werden durch Lipase in fast allen Fällen, saure nie hydrolysiert, trotzdem die Lipase durch die sauren Ester nicht abgetötet wird. Verf. nimmt an, daß der Hydrolyse eine Anlagerung der undissoziierten Moleküle des Esters an die Lipase voraufgeht, daß sie also nur auf die Moleküle, nicht auf die Ionen des Esters wirken kann. Die Salze saurer Ester sind in Lösung dissoziiert, diejenigen neutraler Ester nicht. Mit dieser Theorie steht die Tatsache im Einklang, daß fast alle durch Enzyme hydrolysierbaren Substanzen chemisch indifferent, weil nicht dissoziiert sind.

Ein sehr interessantes Gebiet über Ionenwirkungen hat J. Loeb neuerdings erschlossen. Es dürfte unseren Lesern bekannt sein, daß es ihm geglückt ist, durch Einwirkung von wässerigen Lösungen anorganischer Salze auf unbefruchtete Eier gewisser Tiere eine

---

1) Am. chem. Journ. 27. 481—486; Chem. Centralbl. 1902. II. 392.

künstliche Befruchtung zu erzielen. Bei genaueren Untersuchungen[1] ergab sich dann wieder andererseits, daß reine Salze, besonders NaCl, aber auch reine Lösungen von LiCl, KCl, NH_4Cl, wenn auch weniger als NaCl, auf gewisse lebende Gebilde vergiftend wirken, z. B. auf ein überlebendes Froschherz, Medusen, Funduluseier, junge Funduli (ein kleiner Knochenfisch). Geringe Mengen von Ca-Salzen heben die vergiftende Wirkung wieder auf. Diese Versuche wurden jetzt weiter verfolgt in einer Arbeit Über den Einfluß der Wertigkeit und möglicherweise der elektrischen Ladung von Ionen auf ihre antitoxische Wirkung.[2] Zu den Versuchen eignen sich am besten Funduluseier, die gegen Änderungen des osmotischen Druckes in ihrer Umgebung ziemlich unempfindlich sind, da sie in allen möglichen Wassersorten gut gedeihen. In reinen, 0,6 normalen NaCl- oder $NaNO_3$-Lösungen entwickeln sie sich nicht, doch tritt nach Zusatz zweiwertiger Salze, auch solcher, die für sich als giftig bekannt sind, wie Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Co, Zn und Pb-Salze, nicht aber der Cu- und Hg-Salze, die Entwicklung wieder ein. Auch die anderen obengenannten vergiftenden Salze werden durch diese entgiftet. Einige dreiwertige Kationen z. B. $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ besitzen ebenfalls die entgiftende Wirkung, nicht aber $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Zweiwertige Anionen sind vollkommen wirkungslos. Befruchtete Seeigeleier entwickeln sich in reiner NaCl-Lösung nicht, auch nicht nach Zusatz von Ca-Salzen oder von K-Salzen. Es bedarf des gleichzeitigen Zusatzes von Ca- und K-Salzen.

In einer späteren Arbeit (Ist die Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung?) vervollständigt Loeb diese Angaben[3] durch Beobachtung von Zuckungen von Froschmuskeln in verschiedenen Elektrolyten. Hier ergibt sich aber kein Unterschied zwischen ein- und zweiwertigen Kationen. In $Na^{\cdot}$-, $Li^{\cdot}$-, $Rb^{\cdot}$- und $Cs^{\cdot}$-Lösungen treten fibrilläre Zuckungen auf, sie werden aber sowohl durch $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ wie auch durch $K^{\cdot}$ unterdrückt, während andererseits $Ba^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ wieder Zuckungen hervorrufen. Diejenigen Anionen, die die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen unter Bildung schwerlöslicher Salze fortfangen, wie F', Oxalat- und Phosphat-Ion, wirken erregend auf die Zuckungen, ebenfalls Citrat- und Formiation. Ähnliches beobachtete Verf. an dem Pulsieren isolierter Schwimmglocken der Medusen. Interessant ist, daß Anionen und Kationen auf die

1) Am. Journ. of Physiology **3**. 327; **5**. 210.
2) Pflügers Arch. 88. 68—78 (1901); Chem. Centralbl. **1902**. I. 60.
3) Ib. **91**. 248—264; ib. **1902**. II. 622.

Hautnervenenden erregend wirken können, wie H˙ und OH′-Ion. Auch hier ist die Wirkung nicht abhängig von der Wertigkeit der betreffenden Ionen.

Die Resultate obiger Arbeiten sind später von J. Loeb und W. J. Gies (Die Rolle der Wertigkeit von Kationen bei ihrer entgiftenden Wirkung[1]) noch einmal bestätigt worden, daß nämlich jede Ionenart von einer bestimmten Konzentration ab die Entwicklung des Funduluseies hemmt, daß aber die Giftwirkung des Ions durch Gegenwart eines anderen mehr oder weniger aufgehoben wird. Zweiwertige Ionen entgiften viel stärker als einwertige. So werden 1000 Mol. NaCl durch 1 Mol. $ZnSO_4$ gerade entgiftet, 1 Mol. $ZnSO_4$ dagegen durch 50 Mol. NaCl. — Eine Erklärung der Erscheinung kann nicht gegeben werden, bevor nicht der chemische Vorgang der Ver- und Entgiftung erkannt ist.

Speziell das Calciumion und seine biologische Wirkung besonders bei der Koagulation des Blutes hat Sabbatani zum Gegenstand von Versuchen gemacht.[2] Das Calciumion ist für die Koagulation des Blutes unumgänglich notwendig. Alle Einflüsse, die die Konzentration der Calciumionen verringern, schwächen auch die koagulierende Wirkung der Calciumsalze. Besonders kann man aus der Leitfähigkeit von Calciumsalzlösungen Schlüsse auf die Koagulationsfähigkeit solcher Lösungen ziehen.

Die koagulierende Wirkung von Ionen auf organische Emulsionen hat übrigens auch W. Koch in einer Arbeit the Lecithans, their Function in the Life of the Cell[3] untersucht und zwar die Wirkung von Elektrolyten auf eine Emulsion von Lecithin. Einwertige Kationen, wie Na, K, Li, NH_4, Ag (ausgenommen H-Ionen in größerer Konzentration) fällen die Emulsion nicht. Die zweiwertigen Kationen Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Co, Fe, Zn, Cd, Cu und Pb geben flockige, sich schnell absetzende Niederschläge, ebenso Anionen außer OH, auch Nichtelektrolyte. Verf. beschreibt seine Beobachtungen bei diesen Versuchen genauer und die benutzte Apparatur.

Am interessantesten von den diesjährigen hierhergehörigen Arbeiten ist für den Chemiker diejenige von M. Bial, über die anti-

1) Pflügers Arch. **99**. 246—268; Chem. Centralbl. **1903**. I. 242.

2) Estr. della Memor. della R. Acad. dell Scienze di Tor. **51**. 267—305, **52**. 213—257; Extr. des Compt. rend. des Séances de la Soc. de Biol. vom 14. Juni; Estr. ex Policlinico **9** vom 17. Januar; Chem. Centralbl. **1902**. II. 1331—1333.

3) The Decenn. Publ. of Univ. of Chicago **10**. 1902. Sep. vom Verf.

septischen Funktionen des H˙-Ions verdünnter Säuren[1], wegen der Vergleiche, die Verf. zwischen dieser und der Zuckerinversion durch H˙-Ionen anstellt. Paul und Krönig haben in ihrer schönen Untersuchung über die abtötende Wirkung der H-Ionen auf Milzbrandsporen[2] unzweifelhaft festgestellt, daß ein Zusammenhang zwischen der H-Ionenkonzentration, also der Stärke der Säuren mit der desinfizierenden Wirkung existiert. Wegen der Unempfindlichkeit der Milzbrandsporen mußten sie aber ziemlich konzentrierte H˙-Lösungen nehmen, so daß Stoffe wie HNO_3, HF, CCl_3COOH aus der Regel herausfielen, wahrscheinlich, weil sie noch oxydierende Nebenwirkungen aufweisen. Bial verwandte zu seinen Versuchen den ungleich empfindlicheren Hefepilz, dessen gärungserzeugende Wirkung an der Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung leicht gemessen werden kann. Es ergab sich zunächst das durch keine Ausnahmen getrübte Resultat, daß wie bei der Zuckerinversion auch hier die Säuren um so stärker wirken, d. h. in schon um so geringerer Konzentration die Gärung zum Aufhören bringen, je größer ihre Dissoziationskonstante ist. Es ergibt sich folgende Gruppierung der Säuren; die in Klammern stehenden Zahlen sind die Normalkonzentrationen, durch die die Gärung gerade zum Verschwinden gebracht wird, d. h. die Hefepilze abgetötet werden.

HCl (0,005), HNO_3 (0,005), H_2SO_4 (0,005), CCl_3COOH (0,0083), COOHCOOH (0,01), HCOOH (0,016), H_3PO_4 (0,016), CH_3COOH (0,066), C_2H_5COOH (0,066), C_3H_7COOH (0,05).

Durch Zusatz eines Alkalisalzes mit gleichem Anion wird wegen der Zurückdrängung der Dissoziation, d. h. Abnahme der H˙-Konzentration, die tötende Wirkung der Säuren wieder aufgehoben, wie die Dissoziationstheorie und das Analogon der Zuckerinversion erwarten ließ. Da nun aber Neutralsalze an sich auch vergiftende Wirkungen haben, so muß bei allmählich wachsendem Zusatz von Neutralsalz zu der gleichionigen Säure die Vergiftungskurve der Mischung ein Minimum durchlaufen (Ref. möchte an die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen auf die Verseifung von Estern erinnern, die mit abnehmendem H˙-, also wachsendem OH′-Gehalt ein Minimum durchläuft, aus dessen Lage man die Dissoziationskonstante des Wassers berechnen kann[3]). In folgenden Kurven sind die Gärungsintensitäten, d. h. die reziproken Werte der Vergiftung als Ordinaten, die Natriumchlorid-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 513—534.
2) Ib. **21**. 414 (1896); Jahrb. **8**. 99.
3) Nernst, Theoretische Chemie **1900**. 521.

zusätze als Abszissen eingetragen. *SA* bedeutet bei den Kurven (Fig. 13—18) die ohne Salzzusatz, also mit alleinigem Zusatz der darunter notierten Säurekonzentration erreichte Gärintensität. In allen diesen Fällen sinkt die Wirksamkeit der Säure durch den Salzzusatz rapide, bleibt bei weiterem Zusatz eine Weile nahe kon-

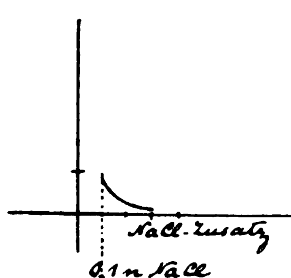


Fig. 13.
Antiseptische Kraft von 0,066 n. HCl.

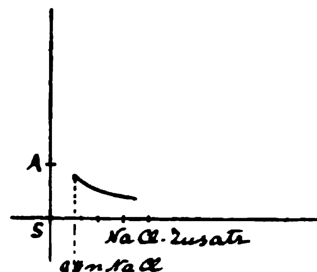


Fig. 14.
Inversionskraft von 0,05 n. HCl.

stant, um dann wieder zu steigen. *J* bedeutet den Punkt, wo die Säure-Salz-Mischung ebenso stark wirkt wie die Säure ohne Salz. Vergleicht man die Kurve Fig. 13 mit der Kurve Fig. 14, welch

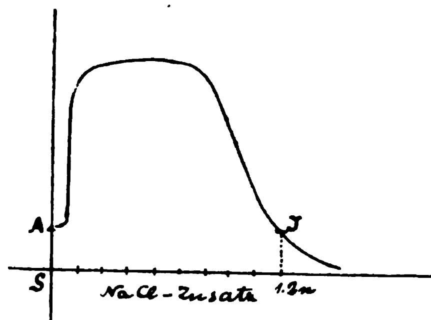


Fig. 15.
Antiseptische Wirkung von
0,0166 n. HCl.

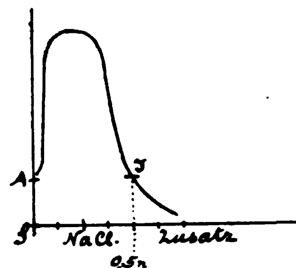


Fig. 16.
Antiseptische Wirkung von
0,033 n. HCl.

letztere die Abhängigkeit des reziproken Wertes der Zuckerinversion von dem NaCl-Zusatz darstellt, so fällt die Ähnlichkeit der beiden Kurven direkt ins Auge. Bei Fig. 14 fehlt der Teil der Kurve, wo NaCl die Säurewirkung schwächt, die stärkende Wirkung des NaCl beginnt schon sehr früh. Fall 15 und 16 finden kein Analogon im chemischen Versuch, wahrscheinlich aber nur vorläufig. NaCl allein hindert erst bei einer Konzentration von über 1,8 n. die Gärung, es können also die Cl-Ionen an sich die Gärung in den Versuchen

nicht unterdrückt haben. Man muß hier mit Nernst[1] einen katalytischen Einfluß der Cl'-Ionen auf die Wirksamkeit der H˙-Ionen annehmen.

Eine weitere interessante Beobachtung ist folgende. Nach Leitfähigkeitsmessungen Sjöqvists[2] wird durch Zusatz von Eiweißkörpern, speziell Peptonzusatz, die Dissoziation der Salzsäure zurückgesetzt infolge von Anlagerung. Dann verhält sich Salzsäure wie eine schwache Säure, z. B. Essigsäure, es müssen also die Kurven ebenso ausfallen wie bei der Essigsäure, was der Versuch bestätigt. Denn bei 0,0166, 0,033 und 0,066 normaler, durch Eiweiß gebundener HCl fällt der Punkt *J* auf einen 1,5 n.-Zusatz von NaCl, ebenso wie auch bei Essigsäure der Punkt *J* in allen Konzentrationen, 0,025, 0,05

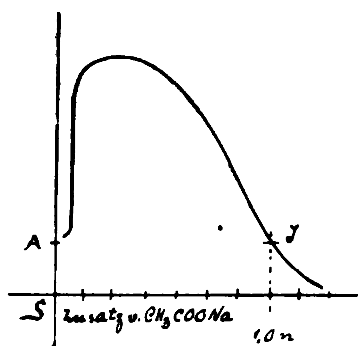


Fig. 17.
Antiseptische Funktion der 0,25, 0,05 und 0,1 n. CH_3COOH.

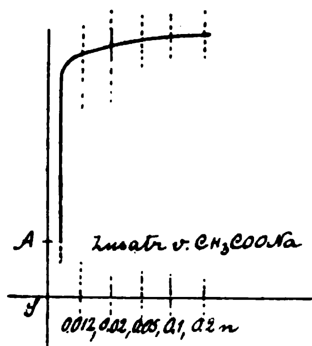


Fig. 18.
Inversionsfunktion der 0,25 n. CH_3COOH.

und 0,1 n. CH_3COOH mit demselben $NaCH_3COO$-Zusatz, nämlich 1,0 n. zusammenfällt. Auch hier tritt wieder eine sichtbare Ähnlichkeit zwischen den Inversions- und Vergiftungskurven im Beginn der Kurven zutage. Fig. 17 zeigt die Gärungskurve bei Essigsäure, die genau gleich ist für die drei Konzentrationen, Fig. 18 den von Arrhenius gefundenen Anfang der Inversionskurve; leider ist letztere nicht weiter untersucht worden.

Wir kommen nun zu einer weiteren Serie von Arbeiten, die die Durchlässigkeit von tierischen Membranen für Lösungen zum Gegenstand haben. Zunächst hat G. Galeotti Untersuchungen

---

1) Theor. Chem. 1900. 510.
2) Skand. Arch. f. Physiol. 5. 277.

über die Permeabilität der tierischen Membranen[1] ausgeführt, die darauf hinweisen, daß bei gewissen Membranen der Grad der Permeabilität nicht von der Struktur abhängt, sondern von Wirkungen, welche die Zellprotoplasmen ausüben, so lange sie lebendig sind. Verf. bestimmte den Widerstand einer Widerstandszelle ohne (Ω_0) oder mit (Ω_m) eingeschalteter Membran. Der Faktor $r = 100 \frac{\Omega_0 - \Omega_m}{\Omega_0}$ gibt ein Maß für den Widerstand der Membran. Es wurde eine größere Anzahl Lösungen benutzt, und folgende Membranen lebend oder durch Chloroform abgetötet, wodurch ihre Struktur sich nicht änderte und sie keinen Epithelverlust erlitten:

1. Untätige Membranen (Condons aus Schafsdärmen, entfettet).
2. Pericardium des Hundes.
3. Mesenterium des Kaninchens.
4. Blase der Schildkröte.
5. Cöcum des Kaninchens gleich nach Tötung des Tieres.
6. Darm der Holothurie.

Allgemein ergab sich folgendes: Inerte Membranen setzen dem Ionendurchgang geringen Widerstand entgegen und ändern diese Eigenschaft nicht mit der Zeit. Lebende Membranen, die nur aus einer Bindegewebeschicht bestehen und mit platten Zellen in einer einzigen Schicht ausgekleidet sind (Mesenterium, Pericardium) zeigen bedeutende Durchlässigkeit, d. h. verhalten sich einfachen Diffusionsmembranen gemäß entsprechend ihrer Bestimmung im Organismus, wo sie nicht mit Flüssigkeiten verschiedener Konzentration in Berührung kommen. Anders solche Membranen, die aus spezifisch-differenzierten Epithelzellen bestehen, und bestimmt sind, in Berührung mit Flüssigkeiten verschiedener Konzentration zu leben. Sie verhalten sich den verschiedenen Ionen gegenüber verschieden, je nach ihrer Bestimmung im Organismus. Durch Chloroformdämpfe verlieren sie den größten Teil ihres Widerstandes gegen freie Diffusion infolge Absterbens. Folgende Tabelle, die die r-Werte bei drei Membranen, tot und lebendig, enthält, gibt ein Bild von der Durchlässigkeit der verschiedenen Membrane für die verschiedenen Salze (und da eine zwar nicht strenge aber im großen ganzen zutreffende Additivität der Ionenbeweglichkeiten in den Membranen herrscht, auch über die Durchlässigkeit für die Ionen).

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 481—497; Lo Sperimentale, Arch. di Biol. norm. e patol. **56**. 815—834.

Lösung	Harnblase der Schildkröte		Cöcum des Kaninchens		Darm der Holothurie	
	lebend	tot	lebend	tot	lebend	tot
NaCl	77,5	6,6	29,5	2,9	25,2	9,6
NaF	50,1	2,1	104,5	3,6	43,4	2,4
KCl	57,8	—	100,7	5,0	32,5	8,8
NH_4Cl	87,6	—	74,3	4,9	27,5	—
Na_2SO_4	112,7	4,6	146,6	7,9	41,7	8,8
$K_2C_2O_4$	71,7	4,8	99,5	9,1	83,9	4,4
$(NH_4)_2SO_4$ . . .	98,1	5,0	149,2	4,3	59,9	25,0
$CaCl_2$	69,2	4,9	87,9	8,1	85,9	14,7
$MgSO_4$	54,9	—	74,8	4,0	43,6	2,5

Die Neigung verschiedener Ionen, eine Membran zu passieren, wächst im allgemeinen mit ihren Überführungszahlen.

L. Pesci und A. Andres haben die Halbdurchlässigkeit der Haut[1] verschiedener Tiere dadurch untersucht, daß sie das Gewicht vor und nach dem Bade in reinem Wasser und in konzentrierten Salzlösungen feststellten. Sie fanden Gewichtszunahme im ersten, Abnahme im letzteren Falle, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die Haut sich weniger wie eine Dialysiermembran als wie eine halbdurchlässige Membran verhält. Sie fanden, daß die Halbdurchlässigkeit eine Eigenschaft der Epidermis sei. L. Zoja hat das Gewicht seines eigenen Körpers vor und nach Salzbädern[2] festgestellt und kommt im Gegensatz zu Pesci und Andres zu dem Resultat, daß die Gewichtsänderungen nicht immer mit ihrer Theorie übereinstimmen. Er glaubt, daß verschiedene zufällige Umstände mitwirken, besonders Gewichtsänderungen durch erhöhtes Atmen.

Die Leitfähigkeit lebender oder abgestorbener tierischer Gewebe ist nach G. Galeotti[3] eine Resultante verschiedener Faktoren, die sich nicht einzeln bestimmen lassen. Dieselben sind in der Hauptsache Zahl der freien Ionen, Reibung, Zahl, Stellung und Permeabilität der im Gewebe existierenden Zellwände, der intercellulären Substanzen, bindegewebigen Membranen usw. Nach dem Tod nimmt die Leitfähigkeit bis zu einem Minimum ab, wahrscheinlich durch Bindung der im Leben freien Ionen durch die proteïschen Gewebebestandteile. Später nimmt die Leitfähigkeit wieder zu, wenn die Protoplasmamoleküle sich spalten. Verf. untersuchte ferner die Leitfähigkeiten des Blutes vor und nach der Gerinnung und den Tempe-

1) Rend. Inst. Lombardo (2) **33.** u. **34.**; Zeitschr. f. physik. Chem. **41.** 114.
2) Ib. (2) **34.**; ib. **41.** 115.
3) Zeitschr. Biol. **43.** 289—340; Chem. Centralbl. **1902.** II. 1219.

ratureinfluß auf diese Erscheinungen, Versuche, die dann diskutiert werden.

Einige andere elektrochemisch-physiologische Arbeiten betreffen die Wirkung der Elektrizität auf lebende Tiere und Pflanzen. H. Bordier und Lecomte[1] haben die Wirkung von Wechselströmen hoher Frequenz auf Tiere studiert, und d'Arsonval[2] bespricht die Versuche. Es ist wohl die Behauptung aufgestellt worden, daß Wechselströme von hoher Wechselzahl deshalb nicht fühlbar sind, weil sie nur an der Oberfläche verlaufen und nicht in die Zellen eindringen. Bordier und Lecomte haben Menschen, Kaninchen, Meerschweinchen und Ratten mit solchen Wechselströmen behandelt und gefunden, daß sie um so empfindlicher waren, d. h. um so eher starben, je kleiner ihr Querschnitt war, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die Ströme doch durch die Zellen gehen. So starb ein Hase bei 300 Milliampere, ein Mensch nicht. Bei 500 Milliampere starben Kaninchen nach 15 Minuten, ein Meerschweinchen nach 7 Minuten, eine 155 g schwere Ratte schon nach 40 Sekunden. d'Arsonval bemerkt dazu, daß er schon früher ähnliche Versuche gemacht habe; die Versuche seien aber nur dann einwandsfrei, wenn jede Wirkung auf die Nerven, jede Muskelkontraktion und jede anomale Temperaturerhöhung vermieden werde. — Die Verff. scheinen die Arbeiten von Nernst und Nernst & Zeynek nicht zu kennen, die die Abhängigkeit der Empfindung von der Wechselzahl durch eine Gleichung ausdrückten, und dieselbe experimentell prüften.[3]

Über die Einwirkung von Elektrizität auf Pflanzen und ihre Wachsgeschwindigkeit ist bisher sehr viel versucht aber noch mehr geschrieben worden. Es sind, besonders in Amerika, große Pflanzungen angelegt worden, deren Rentabilität mit Hilfe elektrischer Ströme erhöht werden sollte. Wir haben in den ersten Jahren die Versuche im Jahrbuch verfolgt, dann aber davon abgesehen, weil nicht viel dabei herauszukommen schien. Wir wollen jetzt zwei Arbeiten erwähnen, von denen die letztere vielleicht einen Abschluß in diese Versuche zu bringen geeignet ist.

G. Heber (Elektrizität und Pflanzenwuchs)[4] senkte in die Erde Elektroden, entweder Kohleelektroden, die mit einer äußeren Stromquelle verbunden waren, oder Metallelektroden, die, wenn

1) Compt. rend. **133**. 1295—1298.
2) Ib. **133**. 1298—1299.
3) Jahrb. **6**. 26.
4) Elektrot. Anz. **18**. 3405—3407 (1901).

außen leitend verbunden, Strom durch das Erdreich erzeugten. Die mitgeteilten Photographien von Pflanzen, die mit oder ohne Elektrizität gewachsen waren, zeigen einen ungeheuer günstigen Einfluß sowohl auf die Blatt- wie auf die Wurzelbildung.

H. Helberger (Elektrizität und Pflanzenwuchs)[1] bemerkt dazu, daß der gute Einfluß der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs zumeist der Tatsache zuzuschreiben ist, daß Lebewesen schleunigst aus den von Elektrizität durchflossenen Gegenden flüchten. Taucht man Messingelektroden in die Erde und verbindet sie mit einem Induktorium, so erscheinen Regenwürmer und Schnecken und anderes Getier mit solchem Schrecken und solcher Hast auf der Oberfläche, wie es sonst nur der Fall ist, wenn ihr Erbfeind, der Maulwurf, in der Gegend sein Wesen treibt. Um den physiologischen Einfluß der Elektrizität auf den Pflanzenwuchs festzustellen, müßte man erst die pflanzenfressenden Tiere entfernen. (Diese Flucht der Tiere läßt sich übrigens auch sehr hübsch beobachten, wenn der Übergangswiderstand von Blitzableitern gemessen wird.)

Hier möchten wir noch eine Arbeit erwähnen, die zwar nicht mit der Elektrochemie in direkter Verbindung steht, aber wohl allgemeinen Interesses wert sein dürfte. N. Zuntz[2] beschreibt in einer Arbeit (Neuere Arbeiten über Stoff- und Kraftbildung des menschlichen Körpers) eingehend amerikanische Versuche, bei denen der Kohlensäure- und Feuchtigkeitsabgang von Personen gemessen, besonders aber die abgegebene Wärme ermittelt und mit dem Verbrennungswert der Nahrung verglichen wurde. Es ergab sich, wie nach dem Gesetze der Erhaltung der Energie nicht anders zu erwarten, vollkommene Übereinstimmung, sowohl wenn die Versuchsperson untätig, als auch wenn sie durch Bewegung einer Dynamomaschine, deren Strom in Wärme umgesetzt wurde, beschäftigt war. Die größte gefundene Abweichung war 3 %, im Mittel betrug die Abweichung zwischen Nahrung und Wärmeabgabe 0,2 %, also sicherlich innerhalb der Versuchsfehler liegend.

1) Elektrot. Anz. **18.** 3534 (1901).
2) Bioch. Centralbl. **1.** 1—3.

Leitfähigkeit und Zustand der Lösungen.

Theoretisches.

Läßt man eine Säure, die einem andern Elektrolyten beigemengt ist, in eine säurefreie Lösung desselben Elektrolyten von derselben Konzentration hinein diffundieren, so ändert sich, wie Abegg gezeigt hat[1], auch die Konzentration des letzteren. Um dies zu zeigen, schichtete J. Thovert[2] (Über Diffusion von Elektrolyten) über die gemischte Lösung eine andere, die in bezug auf einen Elektrolyten der Mischung von gleicher Konzentration war, in ein Gefäß von 10 cm Höhe, und zwar unten $^1/_3$ Mischung, oben $^2/_3$ einfache Lösung. Nach gewisser Zeit wurde die Flüssigkeit in drei gleichen Teilen abgehebert und analysiert.

Vor dem Versuch		Dauer Stunden	Nach dem Versuch Konzentration			
Konzentration der Mischung	Konzentration der einfachen Lösung		des	unten	in der Mitte	oben
0,4 HCl + 0.39 NaCl	0,39 NaCl	16	NaCl	0,395	0,390	0.384
0,4 HCl + 0,39 NaCl	0,39 NaCl	47	NaCl	0,405	0,380	0.373
1 HCl + 0,39 KCl	0,39 KCl	47	KCl	0,413	0,392	0,363
1 HCl + 0.39 KCl	0,39 KCl	143	KCl	0,425	0,401	0,350
0,5 HNO_3 + 0,5 $AgNO_3$	0,5 $AgNO_3$	10	$AgNO_3$	0,52	0,49	0,48
0.5 HNO_3 + 0,5 $AgNO_3$	0,5 $AgNO_3$	50	$AgNO_3$	0,54	0,49	0,47
$^1/_2$ H_2SO_4 + 1,03 HCl	1,03 HCl	52	HCl	0,98	1,01	1,07

Der beiden Lösungen gemeinsame Elektrolyt wandert demnach, mit Ausnahme des letzten Falles, von Orten niederen osmotischen Druckes nach Orten höheren Druckes. Verf. zeigt, daß sich dies Resultat auf Grund der Nernstschen Diffusionstheorie vorhersehen läßt.

In einer andern Arbeit (Untersuchungen über Diffusion) bespricht J. Thovert[3] die Theorie der Diffusion und beschreibt eine Methode, die auf der Messung der Deformation eines Lichtstrahles beruht, der durch die diffundierende Flüssigkeit geschickt wird, zur Verfolgung des Fortschreitens der Diffusion. Die Theorie der Methode wird entwickelt. Für die Diffusion kommt Verf. zu einer Differentialgleichung, die sich seinen Beobachtungen gut anschließt. Versuche wurden angestellt bei den Stoffen HCl, HNO_3, H_2SO_4, $C_4O_6H_6$, NaOH, KOH, KCl, NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $KHSO_4$,

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **11**. 257 (1893).

2) Compt. rend. **134**. 826—827.

3) Ann. chim. phys. **26**. 366—428; Beibl. **26**. 929.

K_2SO_4, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, C_2H_5OH und Zucker, von denen zwei Lösungen von verschiedener Konzentration übereinandergeschichtet wurden. Der Diffusionskoeffizient ändert sich bei allen Stoffen mit der Konzentration, bei einigen steigt er, bei anderen fällt er mit wachsender Konzentration; bei allen liegt er aber in der Größenordnung 10^{-5}. Die Beobachtungen stehen zum Teil mit der Theorie der Molekularattraktion im Widerspruch, lassen sich aber mit Hilfe kinetischer Betrachtungen erklären. Reibungswerte, die aus Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen berechnet werden, stimmen ziemlich gut mit den experimentellen Ergebnissen. Die kinetische Theorie der Flüssigkeiten läßt vorhersehen, daß der Ausdruck md^2, worin m die Masse eines Moleküls, d die Diffusionskonstante eines gelösten Stoffes ist, bei konstanter Temperatur eine Konstante ist. J. Thovert benutzt nun die in der vorbesprochenen Arbeit gefundenen und eine Anzahl neu ermittelter Werte, diese Konsequenz der kinetischen Diffusionstheorie zu prüfen.[1] Folgende Tabelle enthält die Diffusionskonstanten einer Reihe von Stoffen in der Konzentration 2,5 g pro Liter und bei 18°.

	m	$d10^5$	$md^2 10^{10}$		m	$d10^5$	$md^2 10^{10}$
Methylalkohol .	32	1,37	60	Hydrochinon .	110	0,73	59
Äthylalkohol . .	46	1,11	57	Resorcin	110	0,75	62
Allylalkohol . .	58	0,99	57	Pyrogallol . . .	126	0,66	55
Propylalkohol .	60	0,98	58	Glukose	170	0,57	55
Butylalkohol . .	74	0,88	57	Mannit.	182	0,55	55
Amylalkohol . .	88	0,88	68	Maltose	342	0,41	57
Glyzerin	92	0,79	57	Laktose	342	0,41	57
Phenol	94	0,80	60	Raffinose . . .	500	0,355	63

Die Konstanz von md^2 ist somit genügend verifiziert, um darauf eine annähernde Bestimmung des Molekulargewichts zu begründen.

Rudolf Mewes wendet in einer Arbeit Leitungswiderstand bezw. -vermögen von Metallen, Legierungen und gelösten Elektrolyten[2] die von Liebenow für Legierungen entwickelte Theorie[3] über die Leitfähigkeit derselben auch auf die Elektrolyte an, und zeigt an Tabellen, daß die Leitfähigkeit von Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration ein Maximum durchläuft. Diese ebenso richtige wie bekannte Tatsache benutzt er, um seine Theorie der Stromleitung zu stützen, wonach der elektrische Strom

1) Compt. rend. **135**. 579—580.
2) Elektroch. Zeitschr. **9**. 36—42, 63—67, 80—89.
3) Jahrb. **4**. 121.

ein Aufsaugen und Wiederausstrahlen der elektrischen Ätherschwingungen von Schicht zu Schicht des Leiters ist. Die Einzelheiten lassen sich, weil rein mathematisch, nicht im Auszuge wiedergeben. Sodann wird die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur betrachtet. Verf. kommt zu dem Schluß, daß die theoretischen Untersuchungen von Ostwald, Nernst usw., „soweit sie auf den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aufgebaut sind, ebenso wie dieser selbst gerade mit Rücksicht auf das allgemein gültige Aufsummungs- und Abminderungswirken aller Naturkräfte als falsch und nicht haltbar zu bezeichnen“ sind.

Die Frage, ob durch einen Elektrolyten ein Strom fließen kann, auch wenn derselbe nicht durch Elektroden ein- und austritt, ist ganz ohne Zweifel zu bejahen, doch ist es bisher noch nicht gelungen, einen elektrodenlosen Strom nachzuweisen, weil alle, die dies versucht haben, zu dem Nachweis Elektroden benutzt haben. C. Hering hat in einer Arbeit (Elektrolytische Leitung ohne Elektroden[1]) einen Apparat konstruiert, der darauf beruht, daß in einem geschlossenen, ganz aus Elektrolyt bestehenden Stromkreis durch elektromagnetische Erregung ein intermittierender Gleichstrom erzeugt wird. Nimmt man nun den Stromkreis aus verschiedenen Elektrolyten, so kann man bei geeigneter Wahl der gelösten Stoffe elektrochemische Erscheinungen hervorrufen. Verf. hat mit seinem Apparat aber keine Versuche gemacht.

C. Nordmann hat im vorigen Jahre gefunden, daß die Durchlässigkeit für Hertzsche Wellen, gemessen durch die Dicke der Flüssigkeitsschicht, von der die benutzten Wellen gerade noch absorbiert werden, in demselben Sinne variiert, wie der Widerstand, langsamer wächst als dieser, aber schneller als seine Quadratwurzel. Er hat nunmehr mit einem verfeinerten Apparat, der beschrieben wird, die Messungen wiederholt (Durchlässigkeit flüssiger Leiter für Hertzsche Wellen[2]). So ergab sich die absorbierende Dicke D der Schicht einer Chlorkaliumlösung von der Leitfähigkeit $\varkappa$ zu:

	D	$\varkappa$
$^1/_1$-n. KCl	32 mm	0,0982,
$^1/_{10}$-n. KCl	175 „	0,0119,
$^1/_{50}$-n. KCl	494 „	0,00239,
$^1/_{100}$-n. KCl	804 „	0,00122.

1) Electr. Wold and Eng. **39**. 439; Electrician **49**. 62—63.
2) Compt. rend. **134**. 417—420.

Poincaré stellte aus der elektromagnetischen Lichttheorie für die Intensität der Wellen, welche von einer Schicht der Dicke z eines Elektrolyten der Leitfähigkeit $\varkappa$ absorbiert werden, die Formel $e^{kz\sqrt{\varkappa}}$, Maxwell die Formel $e^{kz\varkappa}$ auf. Die beobachtete Kurve liegt zwischen den nach diesen Formeln gezogenen.

Verdünnungsgesetz. — Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze in Wasser[1] von Wilhelm Biltz. Der Untersuchung der Ursachen, aus denen die anorganischen Salze vom Massenwirkungsgesetze abweichen, muß eine genaue Kenntnis der Größe und Richtung dieser Abweichungen vorausgehen. Das zu diesem Zwecke vorliegende Tatsachenmaterial ist zwar sehr umfangreich, bezieht sich aber nur auf eine beschränkte Anzahl von Elektrolyten. Verf. unternimmt es daher, dasselbe zu erweitern, und zwar zunächst durch Messung des Dampfdruckes von Lösungen von $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$. Die Messungen wurden nach der von Ostwald angegebenen und von Walker ausgearbeiteten dynamischen Methode bei 25° gemacht. Die angewendeten Konzentrationen betrugen 0,1—1 n. In den höheren Konzentrationen ergab sich eine gute Übereinstimmung mit älteren kryoskopischen Messungen, in den verdünnten zeigten sich beträchtliche Abweichungen, deren Ursachen nicht aufgeklärt sind. Ferner machte Verf. möglichst genaue Bestimmungen von Gefrierpunktserniedrigungen mit dem von Nernst und Abegg angegebenen Apparat. Die Molekulardepression und somit die Dissoziation nahm der Theorie entsprechend mit wachsenden Konzentrationen ab nur bei CsCl, RbCl, KCl, KCNS, KCN, KBr, KF; sie erreichte ein Maximum in 0,1—0,5 n. Lösungen bei NH_4Cl, NaCl, KJ (bei NaCl hatte Smits[2] in demselben Konzentrationsbereich ein Minimum gefunden). Sie wurde stetig größer bei $HgCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, LiCl, LiBr, LiJ; sie erreichte ein Minimum bei $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_2$.

Ordnet man die Alkalichloride nach der Größe ihrer Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz, so ergibt sich die Reihenfolge Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li. Die entsprechende Reihenfolge für die Chloride der zweiwertigen Metalle ist Ba, Sr, Cu, Zn, Mn, Ca, Ni, Co, Mg, Fe, die der Anionen NO_3, Cl, Br, J. Eine Anzahl von Siedepunktsbestimmungen von Lösungen der Alkalichloride ergab

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 2, 185—221; Ref. von O. Sackur, Zeitschr. f. Elektroch. 8. 400—402.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**. 385 (1902).

ähnliche Resultate. Ordnet man die Metallchloride nach ihrer Lösungswärme, so erhält man ganz dieselbe Reihenfolge, so daß der größten Lösungswärme die größten Abweichungen entsprechen. Auch bei den von Rothmund u. a. untersuchten Löslichkeitsbeeinflussungen lassen sich ähnliche Beziehungen erkennen.

Bei der Aufstellung der Theorie dieser Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz schlägt Verf. nicht den jüngst von Nernst angegebenen Weg ein, nämlich die zwischen den ungespaltenen Molekeln und den freien Ionen wirkenden Kräfte in Rechnung zu ziehen, sondern nimmt eine Hydratation derselben an. Gesteht man den gelösten Molekeln und Ionen ein beträchtliches Wasserbindungsvermögen zu, so genügt dasselbe infolge der entstehenden Verminderung des Lösungsmittels, um die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze zu erklären. Diese Hydratation kann man als eine Komplexbildung auffassen; demzufolge müssen die schwächsten Ionen, Li und J, die größte Tendenz dazu haben und sich am unregelmäßigsten verhalten; dies hat die Erfahrung bestätigt. Umgekehrt müssen die stärksten Ionen, die Kationen Rb und Cs, und das Anion NO_3 am besten dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Verf. hat deshalb Lösungen von $RbNO_3$ und $CsNO_3$ kryoskopisch untersucht und ihre Dissoziationsgrade berechnet. Während der Ausdruck $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ beim $RbNO_3$ mit wachsender Konzentration stetig abnimmt, ist er beim $CsNO_3$ in einem Konzentrationsbereich von 0,0077—0,43 n. absolut konstant; das Cäsiumnitrat ist somit der erste starke Elektrolyt, welcher dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht. Berechnet man die Dissoziationsgrade beider Salze aus ihren Leitfähigkeiten bei 25°, so ergibt sich auch beim $CsNO_3$ diese Konstanz nicht, sondern die Dissoziationskonstante zeigt das bekannte Steigen mit wachsender Konzentration. Der Quotient $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ scheint daher, was schon oft vermutet ist, kein exaktes Maß für den Dissoziationsgrad zu sein.

Nimmt man an, daß alle starken Elektrolyte annähernd so dissoziiert sind wie das Cäsiumnitrat, so kann man aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial einen ungefähren Rückschluß auf die Anzahl Wassermolekeln ziehen, die von einer Molekel gelösten Stoffs gebunden werden. Es ergibt sich; daß im Konzentrationsbereich von 0,1—0,5 n. von KCl ungefähr 26—15, von NaCl 25—19 und von LiJ ungefähr 40 Moleküle Wasser addiert werden müssen. Als weitere Ursache der Abweichungen hat man wohl bei allen Elektro-

lyten bis zu einem, wenn auch kleinen Grade Hydrolyse und Autokomplexbildung anzunehmen.

Gegen diese letzteren Folgerungen wendet O. Sackur[1] folgendes ein: Hydrolyse ist bei Salzen starker Basen und Säuren unwahrscheinlich, Autokomplexbildung müßte den Dissoziationsgrad in konzentrierten Lösungen zu klein erscheinen lassen, während man ihn tatsächlich, wie das Ansteigen der Dissoziationskonstante beweist, übereinstimmend nach allen Methoden zu groß findet. Auch die Berechnung der Anzahl der gebundenen Wassermolekeln ist nicht statthaft. Ist nämlich die Hydratation so beträchtlich, so haben wir auch in 0,1—0,5 n. Lösungen keine verdünnten Lösungen vor uns, bei denen die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels groß gegen die des gelösten Stoffes sind. Die Molzahl des Wassers müßte sich z. B. in einer halbnormalen LiJ-Lösung bei Annahme einer Dissoziation von etwa 60% von 55 auf 23 vermindern. In solchen Gemengen sind aber die van't Hoffschen Gesetze ungültig und die osmotischen Methoden kein Maß für die Molekelzahl der gelösten Stoffe.

M. Roloff sucht in seiner Monographie über die neueren Theorien der Lösungen[2] die Abweichung der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Gesetz dadurch zu erklären, daß die Dissoziation des Wassers durch die Auflösung fremder Stoffe geändert wird. Da aber die verschiedensten Methoden übereinstimmende Werte für die Dissoziationskonstante des Wassers geliefert haben[3], wiewohl die den Berechnungen zugrunde liegenden experimentellen Daten in Gegenwart verschiedener Elektrolyte gewonnen sind, kann die Dissoziation des Wassers von dieser Gegenwart nicht beeinflußt werden.

C. Liebenow beschäftigt sich in einer Arbeit[4] (Über die Dissoziation der Elektrolyte) ebenfalls mit der Abweichung der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz, sowie mit der Abhängigkeit der Dissoziation von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels. Denkt man sich, daß die Bestandteile eines Moleküls ihre Ladungen, die sie im Ionenzustande haben, nicht neutralisiert haben, sondern daß die Ladungen nebeneinander bestehen bleiben, so übt ein in der Nähe des Moleküls befindliches Ion auf dasselbe zunächst eine drehende, dann eine zerreißende Wirkung aus, und zwar um so stärker, je

1) l. c.
2) Verlag von Springer-Berlin, vgl. S. 19.
3) Nernst, Theor. Chem., 3. Aufl. 1900. 475.
4) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 933—938.

größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, also je weniger fest die Bestandteile des Moleküls aneinander haften. (Es ist zu berücksichtigen, daß die zerreißende Wirkung des Ions ebenfalls um so kleiner ist, je größer die Dielektrizitätskonstante.) Diese von einem Ion hervorgerufene dissoziierende Kraft ist proportional dem Produkt der Ladungen (für das das Produkt der Wertigkeiten gesetzt werden kann) und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung zwischen Ion und Molekel. Ist x die Konzentration der Ionen, und y die Zahl Mol Salz, die in dem Lösungsmittel aufgelöst sind, so ergibt sich die Gleichung

$$\frac{x^2}{x-y} = A + Bx^{\frac{2}{3}}$$

oder, wenn man den Dissoziationsgrad α einführt,

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = A + B\left(\frac{\alpha}{v}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

A und B sind Konstante, die unter gleichen Umständen um so kleiner sind, je größer die Wertigkeit der Ionen. Sie sind nicht unabhängig voneinander, so lange die Moleküle aus zwei einfachen Atomen bestehen. Die beiden Konstanten (sie sind Funktionen der Wertigkeit der Ionen) sind, wenn die Moleküle aus zwei einfachen Atomen bestehen, so beschaffen, daß sie gleichzeitig wachsen und Null werden; dagegen kann in dem Falle, daß eines der beiden Ionen aus mehreren Atomen besteht, A endlich bleiben, während $B = 0$ wird; dann ist das Ostwaldsche Gesetz erfüllt. Aus obiger Gleichung kann man zunächst α, und daraus die Leitfähigkeiten berechnen. Folgende Tabelle vergleicht die so berechneten Leitfähigkeiten mit den Kohlrauschschen Werten für KCl.

Konzentration	λ ber.	λ beob.	Differenz
0,0001	129,76	129,5	+ 0,26
0,0005	128,66	128,3	+ 0,36
0,001	127,79	127,6	+ 0,19
0,005	124,43	124,6	— 0,17
0,01	122,40	122,5	— 0,10
0,05	116,19	115,9	+ 0,29
0,1	112,81	111,9	+ 0,91
0,5	103,10	102,3	+ 0,80
1	98,04	98,2	— 0,16
2	92,52	92,6	— 0,08
3	89,13	88,3	+ 0,83

$A = 0{,}027$, $B = 2{,}75$, $\lambda_\infty = 130{,}1$.

Um die Dissoziationstheorie zu umgehen, nimmt Wilhelm Vaubel in einer Veröffentlichung Über die Molekulargröße des flüssigen Wassers und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz[1] an, daß ein Teil des Wassers $(H_2O)_6$ zu schreiben ist[2], und daß sich ein Teil des Wassers anders verhält, als ein anderer, woraus er sich dann eine Formel konstruiert, die mit der van't Hoffschen Formel der Dissoziationsisotherme indentisch ist. Da eine ad hoc gemachte Hypothese, die sonst keine Stützen hat, der Rechnung zugrunde gelegt ist, kann auf die Mitteilung der Einzelheiten verzichtet werden. Mit einer genügenden Anzahl derartiger Hypothesen dürfte es leicht gelingen, alles zu beweisen, was man zu beweisen wünscht.

H˙- und OH′-Abspaltung; Affinitätskonstanten. — Eine Reihe von Arbeiten beschäftigen sich mit der basischen oder sauren Natur der Metallhydroxyde. Es ist bekannt, daß eine Anzahl von Metallhydroxyden ihr Wasserstoffatom abspalten und dafür andere Metalle addieren, d. h. als Säure wirken können; da sie gleichzeitig OH abspalten und dafür ein anderes negatives Radikal addieren können, d. h. als Base wirken können, sind sie amphoter. Von den Hydroxyden der Metalle Sn, Fe, As, Sb usw. ist dies lange bekannt. Es ist aber vollkommen zweifellos, daß die Hydroxyde aller Elemente, die überhaupt Hydroxyde bilden können — und das sind sämtliche Elemente ohne Ausnahme —, dieses amphotere Verhalten zeigen. Sie sind darin, wie in allen anderen Eigenschaften nur graduell verschieden, und die Neigung der Hydroxyde, OH oder H abzuspalten, ist nur abhängig von der Elektroaffinität dieser Metalle. Von den Alkalimetallen, deren Abneigung gegen die Aufnahme negativer Ladungen sehr groß ist, konnte man bisher keine Verbindungen gewinnen, die auf Ersatz des H-Atoms des Alkalihydroxyds durch ein Metall zurückzuführen wäre, wenn auch wohl kaum zweifelhaft ist, daß in einer Mischung von KOH und NaOH Moleküle der Form NaOK in ungeheuer geringen Mengen existieren, worin das NaO die Rolle des Säureradikals spielt. Gelangt man aber weiter der Mitte des periodischen Systems zu, so wird der Fall, daß die Hydroxyde als Säure wirken, immer häufiger. Andererseits ist es kaum zweifelhaft, daß die Hydroxyde der Metalloide, wenn sie auch meist H-Ionen abspalten, doch auch OH abgeben, und dafür ein Metalloid addieren können. Verbindungen wie SO_2Cl_2, PCl_5 usw. zeigen dieses. Es ist ein wichtiges

1) Zeitschr. f. angew. Chem. **15**. 395—398.

2) Jahrb. 7. 175.

Problem der anorganischen Chemie, für die Hydroxyde sämtlicher Elemente die basische und saure Affinitätskonstante zu ermitteln, in ähnlicher Weise, wie es bei organischen Säuren, Basen und Amphoteren in größerem Maßstabe bereits geschehen ist. Anfänge hierfür liegen in Arbeiten von Bredig und Winkelblech vor, doch ist man noch nicht zu zahlenmäßigen Ausdrücken dieser Eigenschaft bei den Metallhydroxyden gelangt.

In einer Arbeit Über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten[1] hat A. Hantzsch dies Problem in Angriff genommen. Zweifellos hat man es stets mit Hydroxyden mit Säurefunktion zu tun, wenn sich die in reinem Wasser schwerlöslichen Hydroxyde in Alkali leichter lösen. Verf. untersuchte solche Lösungen qualitativ durch Leitfähigkeitsmessungen, annähernd quantitativ durch Verseifungsgeschwindigkeiten.

Die Erhöhung der Löslichkeit durch Zusatz von Alkali kommt bei Hydroxyden einwertiger Metalle nicht vor, dieselben mußten deshalb unberücksichtigt bleiben. Verf. untersuchte außer Aluminaten und Silikaten die Hydroxydlösungen zweiwertiger Metalle. Verf. glaubt überhaupt nicht, daß ein einwertiges Metallkation durch Hinzutritt von Sauerstoff zum Anion werden kann. Das einzig scheinbare Beispiel, das Diazoniumhydrat, welches das Kation als $C_6H_5 - \overset{+}{N} \equiv \overset{-}{N}OH$ abspaltet, muß sich, bevor es ein Anion abspaltet, umlagern zu $C_6H_5N = N - \overset{-+}{OH}$, wie Hantzsch gezeigt hat. Zwei- und mehrwertige Metallkationen können sich ebenfalls nicht durch einfache Sauerstoffanlagerung zu Anionen umwandeln, weil dazu mehr negative Ladungen nötig sind, als ein Sauerstoffion zu tragen vermag.

Für die Messungen wurden die Metallsalze mit Alkali gefällt, und letzteres wurde so lange hinzugefügt, bis die Lösung wieder klar war. Diese nun gemessene Lösung enthielt demnach Alkali und Alkalisalz. Der Einfluß dieser Salze wurde durch Vergleich der Lösungen von Alkali und Alkalisalz ohne Metallhydroxyd bestimmt und in Abrechnung gebracht.

Orientierende Versuche mit Kieselsäure ergaben in Übereinstimmung mit Kohlrausch[2] Einbasizität derselben. Dasselbe gilt für Aluminiumhydroxyd.

Zinkhydroxyd. Eine Lösung der Zusammensetzung Na_2SO_4, $Zn(OH)_2$, $7NaOH$ leitet genau so gut, wie eine Lösung Na_2SO_4,

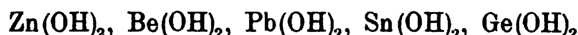
---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**. 289—325.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**. 773.

7 NaOH, so daß eine meßbare Zinkatbildung nicht anzunehmen ist. Derselbe Schluß ist aus den Verseifungsmessungen zu ziehen. ZnO_2H_2 ist also als Säure sehr schwach. Übrigens fällt das zuerst gelöste Zinkhydroxyd von selbst nach einiger Zeit, durch Zusatz von Elektrolyten sofort aus, so daß man es hier vermutlich mit einer kolloidalen Lösung zu tun hat.

Berylliumhydroxyd, *Germanohydroxyd*, *Stannohydroxyd* und *Bleihydroxyd*, die auf gleiche Weise untersucht wurden, sind ebenfalls sehr schwach als Säuren, da ihre Alkalisalze in wässeriger Lösung meist sehr stark hydrolytisch zerfallen sind. Nur bei starkem Überschuß von Alkali, wodurch die Hydrolyse sehr herabgedrückt wird, sind die Alkalisalze der Hydroxyde in meßbaren Mengen vorhanden. Sicher sind die Alkalisalze fast nur als saure Salze vorhanden, wie es bekanntlich bei allen schwachen Säuren der Fall ist, schon bei den viel stärkeren Säuren Kieselsäure, Tonerde, selbst bei der relativ starken Borsäure. Die Hydroxyde fungieren also alle als einbasische Säuren. Das chemische Verhalten weist qualitativ, die Leitfähigkeits- und katalytischen Messungen weisen quantitativ darauf hin, daß die Hydroxydsäuren in der Reihenfolge



$Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Ge(OH)_2$

an Stärke zunehmen. Dabei sind dem periodischen System entsprechend zwei Gruppen unter ihnen zu unterscheiden, die beiden ersten Hydroxyde als *äußerst* schwache Säuren, die drei anderen als zwar schwache, aber deutlich ausgesprochene Säuren. Während bei Zinkhydroxyd die Alkalisalzbildung, wie oben bemerkt, fast nicht nachzuweisen ist, ist sie bei $Be(OH)_2$ schon deutlich erkennbar. Germanooxydhydrat ist von allen diesen die stärkste Säure, sie ist sogar schon an sich ein Elektrolyt. Es ist wahrscheinlich, daß sie die der Ameisensäure analoge Konstitution hat; Verf. nennt sie Germaniumameisensäure.

In den einzelnen Gruppen findet sich die zu erwartende Tatsache, daß eine stärkere Basennatur mit einer schwächeren Säurenatur zusammenfällt. Vergleicht man aber die verschiedenen Gruppen untereinander, so gilt diese Regel nicht mehr. Nach steigender Stärke als Basen ist die Reihenfolge



Ge Sn Be Pb Zn,

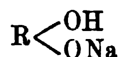
nach steigender Stärke als Säuren jedoch



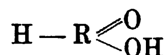
Zn Be Pb Sn Ge.

Pb und Be vertauschen ihre Plätze. Blei hat also sowohl stärkere negative als auch stärkere positive Elektroaffinität als Beryllium. Verf.

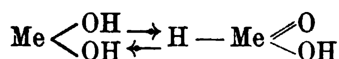
nimmt an, daß bei denjenigen Metallen, die auch vierwertig auftreten können, der Alkalisalzbildung eine intramolekulare Umwandlung und eine Wertigkeitsänderung vorausgeht, so daß dann diese Hydroxyde mit den anderen, die nur zweiwertig sind, nicht mehr streng vergleichbar sind. Bei den streng zweiwertigen Metallen gilt demnach stets die Formel

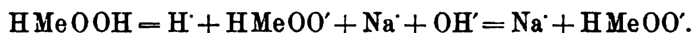


bei den anderen findet jedoch vor der Dissoziation oder Salzbildung teilweise Umlagerung



statt, also in die Germanium-, Zinn- und Blei-Ameisensäuren. Die Umwandlung findet nur bis zu einem Gleichgewicht statt, es bleibt also auch die andere Form erhalten, so daß man folgende Gleichgewichtszustände anzunehmen hat:





Es wären dieses also anorganische Pseudosäuren. Verf. glaubt, daß überhaupt in allen Fällen, wo man gefunden hat, daß die stärkere Base auch die stärkere Säure ist, eine Pseudosäure oder -base anzunehmen ist. Oxydiert man die Natriumstannitlösung durch Sauerstoffeinleiten bei hoher Temperatur, so wird die Leitfähigkeit der Lösung sehr viel geringer, was auf ein Verschwinden von OH-Ionen hinweist, also ein Geringerwerden der Hydrolyse. Daraus ergibt sich, daß die entstehende Zinnkohlensäure $O = Sn\langle{}^{OH}_{OH}$ stärker ist als die Zinnameisensäure $O = Sn\langle{}^{OH}_{H}$.

Das allmähliche Schwererlöslichwerden des $Zn(OH)_2$ beim Stehen (vgl. S. 149) wurde von Jacob Rubenbauer in einer Arbeit Über die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron[1] genauer untersucht. Aus den Versuchen schließt A. Hantsch in einer Arbeit Zur Deutung gewisser Modifikationen von Metallhydraten[2], daß die Ursache der Erscheinung nicht auf Allotropie, Iomerie, Polymerie zurückzuführen ist, sondern auf physikalische Veränderungen der Oberfläche, manchmal auch auf die chemische Veränderung des Hydratzustandes.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**. 331—337.

2) Ib. **30**. 338—341.

W. Fischer und W. Herz[1] suchen die Frage nach dem Zustand der Hydroxyde in Alkalilösung durch Dialysatorversuche zu entscheiden. In der ersten Arbeit behandeln sie das Chromoxyd. Die Lösung befindet sich an einer Seite einer tierischen Membran, an der anderen Seite Wasser. Nach einiger Zeit fand sich in dem Wasser Alkali, aber kein Chrom, woraus geschlossen wird, daß sich das Chrom in kollodialem Zustande, nicht als Salz in der Lösung befindet: das Chrom schied sich als Niederschlag auf der Membran ab. Aluminiumoxyd wandert mit dem Alkali durch die Membran, Zink wandert zum Teil mit, zum Teil scheidet es sich aus, so daß es darnach zum Teil als Alkalisalz, zum Teil als Colloid in der Lösung zu sein scheint. Gestützt wird für das Chromoxyd obiges Ergebnis durch Leitfähigkeitsmessung. Die Chromoxyd-Alkalilösung änderte durch Erhitzen, wobei das Chromoxyd ausfällt, ihre Leitfähigkeit nicht. Dieselbe ist also nur der Natronlauge, nicht einem Chromalkalisalz zuzuschreiben.

Dieselben Verf. haben in zwei weiteren Arbeiten Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -sulfiden[2] und Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden[3] die Methode auf andere Stoffe ausgedehnt, und kommen zu folgender Tabelle:

$Al(OH)_3$		Säure	wandert durch das Diaphragma
$Pb(OH)_2$		„	„ „ „ „
$Sn(OH)_2$		„	„ „ „ „
$Be(OH)_2$	frisch gefällt	schwache Säure	wandert nur in sehr geringem Grade
„	getrocknet	Säure	wandert
$Zn(OH)_2$	frisch gefällt	schwache Säure	wandert wenig
„	getrocknet	Säure	wandert
$Cr(OH)_3$		keine Säure	wandert nicht

Eine der aktuellsten Fragen der anorganischen Chemie ist die nach der Stärke der Base NH_4OH. Es ist wohl sicher, daß Ammoniumhydroxyd eine sehr starke Base ist, und daß der Grund der scheinbaren geringen Basizität darin liegt, daß das in Wasser gelöste NH_3 nur zu einem sehr geringen Prozentsatze durch Anlagerung von Wasser NH_4OH bildet. Bisher ist aber noch kein exakter Beweis für diese Erklärung gegeben worden, auch fehlt es vollkommen an einem Anhalt, wie groß die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**. 352—359.
2) Ib. **31**. 454—457.
3) Ib. **32**. 357—388.



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \text{ und } NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

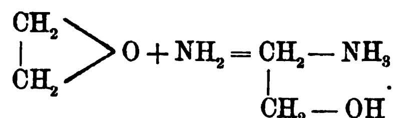
$$K_1 = \frac{NH_4OH}{NH_3 \times H_2O} \qquad K_2 = \frac{NH_4^{\cdot} \times OH'}{NH_4OH}$$

sind, wenn auch eine große Anzahl von Beobachtungen die Kleinheit von K_1 wahrscheinlich machen. So steigt, wie Frenzel gezeigt hat[1], die Leitfähigkeit des kondensierten NH_3 durch geringen Wasserzusatz sehr stark an, weiterer Zusatz bringt aber nur eine kleine Erhöhung, so daß nicht viel NH_4OH gebildet zu werden scheint. Die Änderung der Verteilung des NH_3 zwischen Benzol und Wasser, wenn man dem Wasser ein Salz zusetzt, das die Dissoziation des NH_4OH zurückdrängt, wurde von Hantzsch und Sebaldt gemessen.[2] Zusatz von Basen gab zwar die erwartete Änderung, Zusatz von Ammoniumsalzen dagegen nicht. Verff. schließen aus der Analogie mit Aminbasen und aus dem besonders großen Temperaturkoeffizient der Verteilung auf Hydrate des NH_3 mit dreiwertigem Stickstoff, zu unterscheiden von den Hydroxyden, deren Bildung eine Umwandlung in fünfwertigen Stickstoff vorangehen muß. Goldschmidt[3] suchte die Frage durch Bestimmung des Einflusses zu lösen, den nicht dissoziierte Stoffe auf die durch Leitfähigkeitsmessungen zu ermittelnde Dissoziationskonstante ausüben. Er bekam negative Werte der konstanten K_1, die natürlich chemisch unmöglich sind.

C. Frenzel bringt in einer neueren Arbeit Über wässerige Ammoniaklösungen[4] die Frage durch weitere Überlegungen der Lösung näher und zählt außer den oben genannten noch eine Anzahl bekannter und neuer Gründe auf, die die Anwesenheit von viel NH_3 und wenig NH_4OH in der wässerigen Lösung wahrscheinlich machen: 1. Die geringe Leitfähigkeit des Ammoniaks, Mono-, Di- und Trimethylamins, die alle Wasser abzuspalten vermögen im Gegensatz zu der großen Leitfähigkeit des Tetramethylamoniumhydroxyds, das kein Wasser abspalten kann, verglichen mit der großen Ähnlichkeit der Salze dieser Basen. 2. Die sehr geringe Neigung des Stickstoffs, fünfwertig zu sein, die sich in der Seltenheit der organischen Verbindungen mit fünfwertigem Stickstoff verrät. 3. Die Abneigung des Stickstoffs gegen Fünfwertigkeit wird verstärkt durch die Abneigung des OH, Ion zu bilden. 4. Das anomale thermochemische Verhalten. 5. Das Ammoniak hat ungefähr die gleiche scheinbare Dissoziationskonstante

1) Jahrb. 7. 135.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 30. 258.
3) Jahrb. 7. 140.
4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32. 319—340.

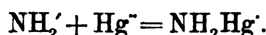
wie die Essigsäure. Seine Salze müßten also fast ebenso stark hydrolytisch zerfallen sein als die der Essigsäure, was auch nicht annähernd der Fall ist. 6. Die Zersetzungsspannungsmessungen des Verf. an kondensiertem Ammoniak deuten auf die Ionen $NH_3 \rightleftarrows NH_2' + H^{\cdot}$ hin. Das NH_2'-Ion postuliert Knorr auch für wässerige Lösungen, wegen der glatten Vereinigung von Äthylenoxyd mit Ammoniak



Auf dieses Ammoniakion weist ferner die Bildung von NH_2Hg_2Cl in wässerigem Ammoniak hin



und die Entstehung von Merkurammonchlorid bei der Fällung von Sublimatlösung mit Ammoniak



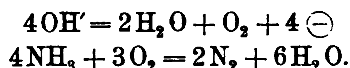
Messungen der anodischen Zersetzungsspannung von wässerigen NH_3-Lösungen ließen aber die Entladung eines NH_2'-Ions nicht erkennen, wahrscheinlich liegt derselbe sehr weit nach der positiven Seite. 7. Fügt man dem Ammoniak zwei Säuren zu, so sind mehrere Reaktionsgleichgewichte vorhanden. Aus den Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen läßt sich berechnen, daß die Konstante

$$\frac{NH_2' \times NH_4^{\cdot}}{[NH_3]^2} = K,$$

das heißt, das Produkt aus Säuren- und Basenfunktion des Ammoniaks, für dasselbe Lösungsmittel konstant und unabhängig von der Natur der zugesetzten Säure ist. Verf. erklärt mit seiner Auffassung der Bildung von NH_2'-Ionen die Erscheinungen bei der Titration durch Phenolphthaleïn, die Ostwald durch die Hydrolyse der Ammoniumsalze erklärt hat. 8. Die basische Natur der Elemente kommt auch sonst mehr zum Vorschein, wenn sie mit geringer Wertigkeit auftreten, während sie mit höherer Wertigkeit gewöhnlich eine stärkere Säurefunktion zeigen. 9. Schließlich ist das Verhalten des Ammoniaks bei der Elektrolyse eine Stütze für die Auffassung, daß Ammoniak in Wasser fast nur in Form von NH_3-Molekülen vorhanden ist. Bei der Elektrolyse von Ammoniaklösungen entsteht bekanntlich Stickstoff, und zwar, ohne daß das Entladungspotential der OH-Ionen dadurch herabgedrückt würde. Es ist also unwahrscheinlich, daß der Anodenvorgang



ist, vielmehr ist eine sekundäre Wirkung des Sauerstoffs anzunehmen:



$$4OH' = 2H_2O + O_2 + 4\ominus$$
$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O.$$

Ist das der Fall, so muß Ammoniak das Entladungspotential des Sauerstoffs herabdrücken. Verf. fand für das Potential

Pt_{Luft} | n KOH — 0,573 (ber. — 0,565) Volt absolut

gemessen gegen eine Dezinormalelektrode, und für das Potential

Pt_{Luft} | n KOH + NH_3 — 0,07 Volt absolut.

Die Frage, ob die Oxydation durch den Sauerstoff das $NH_4^{\cdot}$-Ion oder das NH_3 trifft, läßt sich durch elektrolytische Versuche ermitteln. Verf. fing die anodisch entwickelten Gase auf und erhielt

	Stromdichte Amp/cm²	ccm Sauerstoff	ccm Sticktoff
NH_4SO_4 1 norm.	0,05	47,0	0
„ „	0,05	41,3	0
„ „	0,05	45,8	0
„ 1,5 norm. . . .	2	36,2	2,6
„ „ . . .	2	42,2	2,8
„ „ . . .	2	62,0	3,2
„ konzentriert . .	3	34,2	1,6
„ „ . .	3	59,5	1,9
NH_3 1 norm. (+ KOH) . .	1,3	0,2	16,6
„ „	1,3	1,4	24,2
„ „	2	0,4	21,4
„ „	2	2,0	46,4

NH_3 wird also anodisch oxydiert, $NH_4^{\cdot}$-Ion dagegen nicht, trotzdem in der stark alkalischen NH_3-Lösung das Entladungspotential des Sauerstoffs kleiner ist als in der neutralen. Darnach muß jedenfalls in Ammoniaklösungen das NH_3 in bedeutender Menge vorhanden sein, denn es wird fast aller Sauerstoff zur Oxydation desselben verbraucht.

M. G. Levi hat die basische Energie des Silberoxydes in Lösung durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt.[1] Die Löslichkeit ergab 1 Teil AgOH in 15360 Teilen Wasser. In folgender Tabelle ist v die Verdünnung, Λ das molekulare Leitvermögen und α der Dissoziationsgrad.

1) Gaz. Chim. ital. **31**. **II**. 1—3 (1900).

v	Λ	α	100 k
1783	88,79	0,387	0,013
3566	103,77	0,453	0,0105
7132	126,94	0,554	0,0097
14264	165,46	0,722	0,013
∞	(229,1)	Mittel	0,0115.

Die Konstante $k = 0{,}000115$ weist darauf hin, daß das Ag_2O eine schwache Base ist, jedoch stärker als das Ammoniak; es liegt etwa zwischen Trimethylamin und Methyldiäthylamin.

Karl Schick zeigte in einer Arbeit Die Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissoziation[1] zunächst, daß rotes und gelbes Quecksilberoxyd, wie Ostwald früher aus anderen Gründen geschlossen hat, identisch sind, da sie genau dieselbe Löslichkeit haben (bei 25° lösen sich 0,0515, bei 100° 0,395 gr HgO im Liter Wasser). Ferner ergab sich, daß das Quecksilberoxyd deutlich amphoter ist, denn durch Hinzufügen von Barytwasser wird die Löslichkeit nicht erniedrigt, sondern um 15% erhöht. Es muß also die OH'-Ionenkonzentration sehr gering sein (was übrigens auch daraus folgt, daß das $Hg(OH)_2$ Äthylacetat nicht verseift, und die Leitfähigkeit sehr gering ist), sondern es muß eine, wenn auch schwache Dissoziation in HgO_2H' und $H^{\cdot}$ stattfinden. Für den Übergang von gelb in rot, der bei höherer Temperatur erfolgt, ist kein bestimmter Temperaturpunkt vorhanden, woraus zu schließen ist, daß der Übergang kein chemischer, sondern ein physikalischer Vorgang ist.

In einer Arbeit Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure[2] schließt Kühling aus der von ihm beobachteten — nach Ionentheorie und Massenwirkungsgesetz selbstverständlichen — Tatsache des Inlösunggehens von HgO und PbO in CO_2-gesättigter konzentrierter NaCl-Lösung und der Nichtlöslichkeit in ebensolcher $NaNO_3$-Lösung, daß Salzsäure im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsergebnissen erheblich schwächer als Salpetersäure sein müsse. Diese Erscheinung ergibt sich aus der bekannten Tatsache, daß die Haloïde der beiden Metalle schwach dissoziiert sind und mit Halogenionen Komplexe bilden, wodurch die aktive Masse ihrer Ionen stark vermindert wird; bei den Nitraten ist dies nicht

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 42. 155—173.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34. 3941—3946.

oder kaum der Fall, daher der Unterschied, welcher mit der Stärke der Säuren nichts zu tun hat.

Kühlings Schlußfolgerung wurde widerlegt von O. Sackur (Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde)[1] und G. Bodländer (Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure)[2], die beide nachweisen, daß die Beobachtungen von Kühling nicht nur nicht zu einem Angriff auf die Dissoziationstheorie berechtigen, sondern im Gegenteil als eine Bestätigung derselben angesehen werden müssen. Kühling hält seine Ansicht dennoch aufrecht[3], worauf Bodländer und Sackur[4] noch einmal erwidern und darauf hinweisen, daß der Hauptfehler Kühlings darin liegt, daß er den Unterschied zwischen Stärke der Säure und Elektroaffinität des Anions übersehen hat.

Arthur A. Blanchard hat in einer Untersuchung über die Zersetzung des Ammoniumnitrits[5], die durch Wasserstoffionen und salpetrige Säure beschleunigt wird, aus dieser Beschleunigung die Affinitätskonstante der salpetrigen Säure zu 0,00040 berechnet. Wahrscheinlich liegt dieser Wert aber 10—20% zu niedrig. Schumanns Messungen der Leitfähigkeit[6] ergaben 0,00045.

Jean Billitzer sucht in einer Arbeit Über die saure Natur des Acetylens[7] die Affinitätskonstante des Acetylens zu ermitteln, indem er die Löslichkeit desselben in basischen Lösungen bestimmt. Es ergab sich, daß die Löslichkeit in Barytwasser, Kalkwasser und Ammoniak größer ist als in Wasser, in NaOH-, KOH-, Na_2SO_4- und H_2SO_4-Lösung erheblich kleiner. Beruht diese Erniedrigung darauf, daß durch den Zusatz des Salzes das Lösungsmittel ein anderes geworden ist, so ist anzunehmen, daß die Erniedrigung auch bei dem ähnlichen Äthylen eintritt. Verf. fand, das NaOH- und KOH-Lösung die Löslichkeit des Äthylens noch mehr erniedrigen als die des Acetylens. Nimmt man an, daß dieser Unterschied nur durch die saure Natur des Acetylens verursacht ist, so läßt sich aus ihm die Hydrolyse des Natriumcarbides in wässeriger Lösung berechnen. Hieraus ergibt sich wiederum die Dissoziationskonstante des C_2H_2. Eine ge-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 94—96.
2) Ib. **35**. 99—102.
3) Ib. **35**. 678—680.
4) Ib. **35**. 1255.
5) Zeitschr. f. physik. Chem. **41** 681—708.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ger. **33** 532.
7) Sitzungsber. d. Wien. Akad.; Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 535—544.

sättigte Acetylenlösung enthält danach $1{,}2 \times 10^{-7}$ H-Ionen, die Säure ist also sehr wenig stärker als Wasser und etwa 4000mal so schwach als Kohlensäure. Die Anionen dürften $C \equiv CH'$ und $C \equiv C''$ sein. Der Druck übt auf die Hydrolyse der Carbide natürlich einen Einfluß aus. Man kann berechnen, daß bei 12000000 Atm. Druck CaC_2 in wässeriger Lösung nicht nur nicht zersetzt, sondern sogar aus CaOH und CH_2 rückgebildet würde.

Eine Reihe von Arbeiten über den Einfluß der Konstitution auf die Affinitätskonstanten organischer Säuren, über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren, über Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren, über Konstitution einiger Estersäuren von Rud. Wegscheider[1], zum Teil allein, zum Teil mit seinen Schülern Richard Piesen[2] und Breyer[3] veröffentlicht, trägt ein großes experimentelles Material über Affinitätskonstanten und ihre Abhängigkeit von der Konstitution zusammen. Bekanntlich hat Ostwald[4] gezeigt, daß die Affinitätskonstanten organischer Säuren durch Substituenten in gewisser gesetzmäßiger Weise beeinflußt werden. Seitdem ist diese Frage von Bethmann[5] und von Holleman und de Bruyn (s. w. u.) weiter ausgearbeitet worden. Verf. stellt die Zahlen, aus denen sich die Einflüsse der einzelnen Substituenten auf die Affinitätsgröße von Säuren berechnen lassen, aus eigenen und fremden Messungen zusammen, und zwar zu dem Zweck, um den Einfluß von Eintritt von Carbonyl auf die verschiedenen Säuren erkennen zu können. Die Zahlen folgender Tabelle sind der Faktor, mit dem man die Affinitätskonstante einer Monokarbonsäure multiplizieren muß, um die Affinitätskonstante der Säure zu erhalten, die durch Eintritt der in erster Reihe der Tabelle stehenden Substituenten auf sie entsteht. Die griechischen Buchstaben am Kopf der Reihen geben an, an welcher Stelle das direkt an den Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch den Substituenten ersetzt wird.

---

1) Sitzung d. Akad. d. Wiss. (Wien), 13. Febr. 1902 und 22. April 1902; Wiener Ber. **111** (27—96); Wiener Anzeiger **82**. 34—36, 36—38, 106—108; Monatshefte für Chemie **23**. 287—316, 316—356, 357—368, 369—392; Zeitschr. f. angew. Chem. **15**. 488; Chem. Centralbl. **1902**. II. 199—204.

2) Monatsheft für Chemie **23**. 393—404.

3) Ib. **23**. 405—414.

4) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**. 418 (1889).

5) Ib. **5**. 394 (1890).

Radikal	Stellung in gesättigten Ketten der Fettreihe						Stellung im aromatischen Kern		
	α	β	γ	δ	ε	ζ	*o*	*m*	*p*
Cl	90	6,2	2,0	1,27	—	—	22	2,58	1,55
Br	76	7,3	1,76	1,19	—	—	24	2,28	—
J	42	6,72	1,53	1,06	—	—	—	2,72?	—
F	—	—	—	—	—	—	—	2,3	—
CN . . .	205	—	—	—	—	—	—	3,3	—
NO_2 . . .	—	12,5	—	—	—	—	103	5,75	6,60
OH . . .	8,4	2,31	—	—	—	—	17	1,45	0,48
OCH_3 . . .	18,6	—	—	—	—	—	1,36	1,08	0,53
OC_2H_5 . .	13	—	—	—	—	—	—	—	—
SH . . .	12,5	—	—	—	—	—	—	—	—
CH_3 . . .	0,74								
CH_3 . . .	1,10	1,12	1,00	0,90	0,90	1,10?	2,0	0,86	0,85
CH_3 . . .	0,62								
C_2H_5 . . .	0,83								
C_2H_5 . . .	1,31	1,20	0,98	0,81	0,99?	0,85	—	—	—
C_2H_5 . . .	0,66								
C_6H_5 . . .	3,1	1,7	—	—	—	—	—	—	—
SO_3CH_3 . .	—	—	—	—	—	—	—	11	—
COOH . .	34	2,41	1,67	1,2	1,2	1,2	10,2	2,39	2,62
$COOCH_3$ . .	—	2,4	—	—	—	—	11,2	—	2,8
$COOC_2H_5$.	27	2,25	—	1,55?	—	1,11	9,2	—	—

Die Faktoren für die Halogene nehmen also, wie zu erwarten war, vom Chlor zum Jod in der Regel ab. Der Einfluß nimmt erst stark, dann langsam ab, je mehr sich der Substituent von der Carboxylgruppe entfernt. Der Einfluß von Alkyl ist verschieden je nach der Konstitution. Mit Hilfe dieser Zahlen hat Verf. die Konstante einer Anzahl von Säuren, vorzugsweise Estersäuren, abgeleitet, ferner aus den Messungen von Lichty

γ-Brombuttersäure	0,00262
γ-Jodbuttersäure	0,00228
δ-Bromvaleriansäure	0,00191
δ-Jodvaleriansäure	0,00171.

Allgemein ergibt sich noch: Die Affinitätskonstanten mehrbasischer Säuren berechnen sich additiv aus den den einzelnen elektrolytisch dissoziierbaren Gruppen zukommenden Konstanten, wenn nicht Doppelbindung oder Stereoisomerie vorhanden ist. Abweichungen treten auf, wenn an dasselbe Kohlenstoffatom zwei Carboxylgruppen und einer der stark negativierenden Substituenten gebunden sind, wenn in jeder CH_2-Gruppe der Bernsteinsäure ein Alkyl oder ein

substituiertes Alkyl steht, ferner bei gewissen Stellungen in aromatischen Säuren. Doppelte Orthosubstitutionen schwächen gegenseitig ihren negativierenden Einfluß.

Ferner bestimmt Verf. die Leitfähigkeit einiger Säuren und Estersäuren und vergleicht die Affinitätskonstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren, zieht ferner Schlüsse aus den beobachteten Affinitätskonstanten auf die Konstitution einer Anzahl von Säuren. Wir begnügen uns hier mit der Wiedergabe der von ihm gewonnenen Zahlen für die Affinitätskonstanten.

	Freie Säure	α-Estersäure	β-Estersäure
3-Nitrophtalsäure	1,31	0,21[1]	1,6[1]
4-Nitrophtalsäure	0,77	0,46[1 4]	—
4-Oxyphtalsäure	0,120	0,0205[1]	—
3,6-Dichlorphtalsäure	3,45	1,5[2]	—
Hemipinsäure	0,110	0,0144[3]	0,093[3]
Bromterephtalsäure	0.62	0,0371[1]	0,50[1]
Nitroterephtalsäure	1,87	0,0770[1]	1,90[1]
Oxyterephtalsäure	0,269	0,0250[1]	0,277[1]
Papaverinsäure	—	0,39 (β)[1]	0,61 (γ)[1]
m-Sulfobenzoësäure	40?	0,068[1]	20?[1]
s-Tribrombenzoësäure	3,90	—	—

1) Methylestersäure. 2) Äthylestersäure. 3) Propylestersäure.
4) Konstitution unbekannt.

Estersäure der Tricarballylsäure:

		$K_{ges.}$	$K_{ber.}$
$CH_2(CO_2CH_3)CH(CO_2H)CH_2(COOH)$	. .	0,0075	0,0147
$CH_2(CO_2H)CH(CO_2CH_3)CH_2(CO_2H)$	. .	0,0093	0,0120

Monomethylestersäuren der α-α-Dimethyltricarballylsäure:

$C(CH_3)_2(CO_2CH_3)CH(CO_2H)CH_2(CO_2H)$ 0,0172

$C(CH_3)_2(COOH)CH(CO_2CH_3)CH_2(CO_2H)$ 0,0098

$C(CH_3)_2(COOH)CH(CO_2H)CH_2(COOCH_3)$ 0,0150

Nitroterephtal-α-Methylestersäure (1 : 4 : 3) . 0,077

Nitroterephtal-β-Methylestersäure (1 : 4 : 2) . 1,90

Interessant ist, daß die Sulfosäuren trotz ihrer starken Dissoziation dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zu gehorchen scheinen, was auf die Abweichungen der anderen starken Elektrolyten wieder ein neues Dunkel wirft. Die chemischen Eigenschaften stehen mit den berechneten Affinitätszahlen durchweg im Einklang, zuweilen aber nicht mit den gefundenen.

In einer Arbeit über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren[1] entwickelt Wegscheider zunächst die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der ersten Dissoziationskonstanten und von den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen; als Beispiel dient die Schwefelwasserstoffsäure. Die Gleichungen für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen aus den Überführungsmessungen und dem Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung sind unabhängig von der Wertigkeit der Ionen. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen der Carbonsäuren größerer Atomzahl ist nicht von der Konstitution, sondern nur von der Atomzahl abhängig, doch ist die Wanderungsgeschwindigkeit der mehrwertigen Ionen kleiner als die der einwertigen mit gleicher Molekülzahl. Verf. glaubt, daß durch die Abstoßung der beiden Ladungen gegeneinander das Molekül gedehnt wird, und so ein größeres Volumen erhält. Verf. berechnet die Affinitätskonstanten einer großen Anzahl von organischen Säuren. Man kann gewisse Beziehungen zwischen den beiden Konstanten zweiwertiger Säuren finden, die durch die gefundenen Zahlen im großen ganzen bestätigt werden.

A. Hantzsch und Ad. Barth, Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen ihrer Affinitätskonstanten und der Hydrolyse ihrer Salze.[2] Nach von Laar[3] und Arrhenius[4] lassen sich bekanntlich mittels der Gleichung

$$\frac{x^2}{(1-x)v} = \frac{\alpha^2}{k}$$

der hydrolytische Dissoziationsgrad x von Salzen und die Gleichgewichtskonstante k der Säuren dieser Salze auseinander berechnen. α ist der Dissoziationsgrad des Wassers, v die Verdünnung in Litern. Die Gleichung ist von Walker[5] an CH_3COOH, HCN, H_2CO_3 und C_6H_5OH bestätigt worden. Es gibt aber eine Anzahl Säuren, bei denen die Gleichung nicht stimmt. Oft geben die Stoffe neutrale wässerige Lösungen, spalten also keine H-Ionen ab, trotzdem sind ihre Salze nicht merklich hydrolytisch gespalten, d. h. reagieren nicht alkalisch; oft reagiert zwar die Wasserstoffverbindung in Lösung sauer, ihre Salze alkalisch, aber nicht in solchem Maße, daß obige Gleichung stimmt. In allen Fällen, wo die Gleichung nicht gilt,

1) Monatshefte f. Chem. **23**. 599—668; Chem. Centralbl. **1902** II. 837.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 210—226.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**. 742.
4) Ib. **5**. 1.
5) Jahrb. **7**. 117.

muß die freie Wasserstoffverbindung eine andere Konstitution haben als das Salz, d. h. man hat es mit Pseudosäuren zu tun. Oft sind die echten Säuren so instabil, sie wandeln sich, wenn sie aus dem Salz abgetrennt werden, so schnell in die isomere undissoziierte Verbindung um, daß man sie nicht isolieren noch auch überhaupt chemisch nachweisen kann.

Verff. bestimmten durch Leitfähigkeitsmessungen die Affinitätskonstanten einer Anzahl solcher Säuren sowie durch Methylacetatverseifung die Hydrolyse ihrer Natriumsalze, und verglichen dann nach obiger Gleichung. Im allgemeinen ist es nicht nötig, die Affinitätskonstanten genau zu kennen, man braucht nur die ungefähre Größe zu wissen, und die Hydrolyse zu kennen, um schließen zu können, ob sie der Gleichung gehorchen oder nicht, d. h. ob sie Pseudosäuren sind. Das zu den Leitfähigkeitsmessungen benutzte Wasser hatte eine Eigenleitfähigkeit von $0{,}6 \times 10^{-6}$; es wurde unter Toluol oder Benzol aufbewahrt, um es kohlensäurefrei zu halten, auch wurden die Manipulationen der Auflösung und Leitfähigkeitsmessung unter einer Toluoldecke vorgenommen. Zur Prüfung wurde die Affinitätskonstante der Borsäure zu $2{,}3 \times 10^{-9}$ bestimmt. Es ergab sich zunächst, daß alle Oximidoketone Pseudosäuren sind. Äthylnitrolsäure hat z. B. die Konstante $6{,}4 \times 10^{-9}$. Danach müßte das Na-Salz desselben zu 0,77 % bei $v = 32$ hydrolytisch gespalten sein, die Spaltung ist aber unmeßbar klein; also ist dieser Stoff eine Pseudosäure. Folgende zwei Tabellen (S. 162) zeigen den Unterschied zwischen echten und Pseudosäuren sehr deutlich. Die in der zweiten Tabelle zusammengestellten Säuren verraten sich durch die Unstimmigkeit zwischen k und x als Pseudosäuren.

Die Pseudosäuren verraten sich übrigens, wie A. Hantzsch und Fritz E. Dollfus in einer Arbeit Charakteristik von Pseudosäuren durch die Ammoniakreaktion[1] gezeigt haben, dadurch, daß sie wohl in wässeriger Lösung mit Ammoniak sich zu ihren Ammoniumsalzen verbinden, in Benzol dagegen, wo sie sich nicht umlagern können, nicht; echte Säuren reagieren auch in Benzol sofort mit Ammoniak. Meist kann man das daran erkennen, daß das Ammoniumsalz ausfällt, da es in Benzol unlöslich ist; zuweilen muß man aber zur Erkenntnis, ob ein Salz gebildet ist, Verteilungsversuche anwenden, z. B. bei den Enolen, die echte Säuren sind, deren Ammonsalze aber in Benzol nicht schwerlöslich sind. Verf. untersuchten auf diese Weise eine große Reihe von Säuren.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 226—265.

Echte Säuren.

Echte Säuren	Wasserstoffverbindung	Hydrolyse des Natriumsalzes bei $v = 32$ und bei 25°	
Name	Affinitätskonstante $k \times 10^{-10}$	gefunden %	berechnet aus k %
Essigsäure	180 000	0,0149	0,0146
Kohlensäure	3 040	0,113	0,112
Schwefelwasserstoff	570	—	0,26
Borsäure	17	—	1,50
Blausäure	12	1,75	1,71
Phenol	1,3	5,32	5,29

Pseudosäuren.

Name	Affinitätskonstante $k \times 10^{-10}$	gefunden %	berechnet aus k %
Isonitrosomethylphenylpyrazolon	24 000	< 0,015	0,04
Isonitrosomethylpyrazolon . . .	22 000	< 0,015	0,04
Isonitrosodiketohydrinden . . .	18 000	< 0,015	0,05
o-Toluchinonoxim	3 500	< 0,015	0,11
p-Chinonoxim	3 300	< 0,015	0,12
Isonitrosothiohydantoïn	550	< 0,015	0,26
Äthylnitrolsäure	140	< 0,015	0,52
Isatoxim	3,8	0,37	4,61
Äthylisotoxim	< 1,3	0,37	> 5,4
Isonitrosoaceton	< 1,3	1,19	> 5,4

(Die mit < 0,015 bezeichneten Werte: Kleiner als die des $NaCH_3COO$)

Ähnlich wie die Säuren, können auch Basen Ionisationsisomerie aufweisen. Vgl. darüber Hantzsch und Kalb[1], Hantzsch und Horn[2], Hantzsch.[3] Über Pseudosäuren vgl. ferner die Arbeiten von Hantzsch und Pohl.[4]

A. Hantzsch[5] bestimmte durch Leitfähigkeitsmessungen die Affinitätskonstanten einiger Nitramine und Isonitramine. Diazobenzolsäure bei 25° K = 0,0023. Die von Bamberger beobachtete Empfindlichkeit gegen Wechselstrom und Entstehung von salpetriger Säure ist Verunreinigungen zuzuschreiben. Sein Isomeres, das Phenylisonitramin hat die Affinitätskonstante 0,00046—0,00057 bei 0°; sie steigt mit der Zeit. Der Temperaturkoeffizient der Konstanten ist bei den Isonitraminen nicht groß; denn das Phenylisonitramin hat bei 25° 0,000645. Die Konstante steigt in den 25° nicht um 10%, während die Konstanten von Nitraminen in dem-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**. 595, 3109 (1899), Jahrb. **6**. 106.
2) Ib. **35**. 877, 883.
3) Ib. **35**. 888.
4) Ib. **35**. 2964.
5) Ib. **35**. 265—268.

selben Bereich nach Baur oft um 100 % steigen. Übrigens zersetzt sich das Isonitramin bei Gegenwart von Platinschwarz, man muß deshalb die Leitfähigkeit mit blanken Elektroden messen. Da das Nitramin eine Pseudosäure mit Ionisationsisomerie, das Isonitramin aber eine echte Säure ist, so ist dies ein weiterer Fall, der zeigt, daß die Pseudosäuren sich durch ein abnorm starkes Wachstum der Affinitätskonstanten mit der Temperatur auszeichnen.

In einer Arbeit über die elektrische Leitfähigkeit von Chlor- und Brombenzoësäuren geben A. F. Holleman und B. R. de Bruyn[1] die Affinitätskonstanten von acht Halogenitrobenzoësäuren an.

COOH : Cl : NO_2	*K*	COOH : Br : NO_2	*K*
1 : 2 : 5	0,62	1 : 2 : 5	0,91
1 : 2 : 3	0,87	1 : 2 : 3	1,16
1 : 3 : 6	1,42	1 : 3 : 6	1,55
1 : 3 : 2	0,44	1 : 3 : 2	0,34

Wenn die Substituenten sich in benachbarten Gruppen befinden, versagt die Berechnung nach Ostwald meist, jedoch nicht bei einigen Säuren 1 : 2 : 3, z. B. o-Halogen-m-nitrobenzoësäure und Oxysalicylsäure. Hier befindet sich die Halogen- resp. OH-Gruppe in der Orthostellung, während bei den Säuren, wo die Berechnung nicht stimmt, das NO_2 der Karboxylgruppe benachbart ist. Verf. besprechen die Gründe für diese Erscheinung.

Die Affinitätskonstanten von halogenierten Oxybenzoësäuren maß A. Coppadoro[2] und stellte Vergleiche über den Einfluß der Konstitution an, und zwar benutzte er Säuren, die gleichzeitig Halogen und Hydroxyl enthielten. Es wurden untersucht 1. Derivate der Salicylsäure und zwar a) 5-Chlorsal., b) 5-Chloräthylsal., c) 3—5-Dichlorsal., d) 3—5-Dichlormethylsal. a ist 1,9 mal stärker als Salicylsäure, c 2,4 mal stärker als a, b 1,6 mal stärker als die Methylsalicylsäure und d 10 mal stärker als b. 2. Derivate der m-Oxybenzoësäure: 2-Chlor-3-oxybenzoësäure ist ebenso stark wie ihre isomere 6-Chlor-3-oxybenzenzoësäure, trotzdem die Stellung von Cl zu OH in beiden verschieden ist. Gleichstark ist auch die 6-Chlormethyl-3-oxybenzoësäure, während die 2-6-Chlor-3-oxybenzoësäure 16 mal stärker ist. 6-Brom-2-chlor-3-oxybenzoësäure ist fast gleich der 2-6-Chlor-3-oxybenzoësäure. 3. Derivate der

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 360—364; Chem. Centralbl. **1901**. II 1289.
2) Gaz. chim ital. **32**. I 537—572; Chem. Centralbl. **1902**. II 638.

p-oxybenzoësäure: Die 3-Chlor-4-oxybenzoësäure ist doppelt so stark als die p-Oxybenzoësäure. 4. Derivate der Protokatechusäure; 5. Derivate der Gallussäuren. Verf. macht auf Grund der gefundenen Zahlen Schlüsse auf die Konstitution einiger Säuren.

Die Leitfähigkeiten von α-, β-, γ- und δ-Halogenfettsäuren hat D. M. Lichty gemessen.[1] Wie aus den Affinitätszahlen

Monochloressigsäure	$k = 0{,}00155$
α-Chlorpropionsäure	$k = 0{,}001465$
β- „	$k = 0{,}000086$
α-Chlorbuttersäure	$k = 0{,}001390$
β- „	$k = 0{,}000089$

zu ersehen, fällt die Konstante bei dem Übergang des Chlors aus der α- in die β-Stellung. Auch fällt sie bei steigendem Molekulargewicht (der Wert 0,000086 muß neu nachgemessen werden). Da die Säuren nicht haltbar sind, mußte zu verschiedenen Zeiten nach der Auflösung gemessen werden und die erhaltene Zeitkurve auf die Zeit der Auflösung extrapoliert werden. Es ergeben sich die Leitfähigkeitswerte

	γ-Buttersäuren			δ-Valeriansäuren		
v	Chlor	Brom	Jod	Chlor	Brom	Jod
32	11,5	10,9	10,2	9,54	—	—
64	16,2	15,1	14,0	13,46	13,0	12,3

Der Vergleich der Affinitätskonstanten

α-Chlorbuttersäure	0,001390
β- „	0,000089
γ- „	0,000030 (?)
δ-Chlorvaleriansäure	0,000020

zeigt, daß die Konstante um so kleiner wird, je weiter die Halogensubstitution vom Carboxyl entfernt ist. Die Leitfähigkeit nimmt ab vom Chlor zum Brom zum Jod.

Die elektrische Leitfähigkeit des Oximidocyanesters[2] von P. Th. Müller. Das Isonitrosoradikal NOH verleiht durch seinen Eintritt den Stoffen mit positiven Gruppen einen schwachen, doch wenn andere negative Gruppen dabei sind, einen ausgesprochenen Säurecharakter. Die Ester der Form

$$CNC(NOH)COOR, \text{ worin } R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 \text{ ist,}$$

1) Lieb. Ann. **319**. 369—390; Chem. Centralbl. **1902** (1) 407.
2) Bull. Soc. chim. (3) **27**. 1011—1014.

sind mittelstarke Säuren, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht (25°):

	Na-Salz des Esters			Freie Säuren		
	Methyl	Äthyl	Propyl	Methyl	Äthyl	Propyl
μ_∞	89,41	86,62	83,55	383,37	380,58	377,51
Dissoziationskonstanten	—	—	—	$0{,}0_4315$	$0{,}0_4228$	$0{,}0_4230$
Wanderungsgeschwindigkeit des Anions .	—	—	—	36,97	34,14	31,11
Die Säuren Butter-, Valerian- und Capronsäuren, die gleiche C-Atomenzahl haben, haben die Anionenbeweglichkeiten . . .				32,7	30,7	29,2

Die Estersäuren sind also stärker als Essigsäure, sie lassen sich deshalb auch mit Phenolphthaleïn titrieren.

Das Leitvermögen des Natriumsalzes der Vinylessigsäure $CH_2:CH\cdot CH_2COOH$ ist nach den Messungen von Fr. Fichter und F. Sonneborn[1] 75,8 bei $v = 32$ und 88,1 bei $v = 1024$, das der freien Säure ist bei denselben Verdünnungen 14,3, resp. 68,3. Dissoziationskonstante ist $K = 0{,}0051$, größer als die der isomeren Crotonsäure.

F. Fichter und B. Mühlhauser (Messungen an der α-Äthylidenglutarsäure[2]) bestimmten die Leitfähigkeiten dieser Säure zwischen v_{32} und v_{1034} und fanden einen Unterschied von $16{,}4\,\Omega^{-1}$ bei 25°. Die Säure ist also zweibasisch. Die Dissoziationskonstante ist bei 25° für α-Äthylidenglutarsäure $= 0{,}0032$, für α-Äthyliden-β-Methylglutarsäure $= 0{,}00281$.

Dimethylpyron und Tetramethylpyron sind etwa so starke Basen wie Harnstoff. Die salzsauren Salze sind in 0,1 n.-Lösung bei 35° zu 90%, in 0,4 n.-Lösung zu etwa 74% hydrolysiert. Äthylenoxyd ist sehr schwach, es verdrängt nur solche Basen aus ihren salzsauren Salzen, die in Wasser sehr schwer löslich sind, wie $Al_2(OH)_6$, $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ (J. Walker[3]).

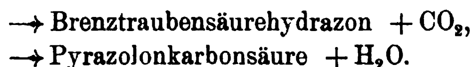
Das pikrinsaure Salz des Dimethylpyrons ist in $^1/_{16}$ n.-Lösung zu 90% hydrolytisch gespalten. Seine Dissoziationskonstante ist $2{,}4 \times 10^{-14}$, die Base ist also wenig stärker als Wasser, Harnstoff und Taurin, schwächer als Betaïn, Asparagin, Leucin, Glycocoll, weit schwächer als Anilin und Ammoniak. Die Affinitätskonstante des Dimethylpyrons als Säure (es ist deutlich amphoter) ist etwa $0{,}88\cdot 10^{-14}$ (Walden[4]).

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 938—943.
2) Ib. **35**. 341.
3) Ib. **34**. 4115—4118.
4) Ib. **34**. 4185—4202.

Oxalessigsäure hat nach Leitfähigkeitsmessungen von H. O. Jones und O. W. Richardson[1] bei 25° die Konstante 1,33, das Oxalessigsäurephenylhydrazon 0,11.

Was die von Jones und Fenton im vorigen Jahre[2] aufgestellte Theorie über die Zersetzung des Oxalessigsäurehydrazons betrifft, so haben H. O. Jones und O. W. Richardson gefunden[3], daß sie nicht den Tatsachen ganz genügt. Jones und Fenton hatten angenommen, daß die Bildung von Brenztraubensäure und CO_2 umgekehrt proportional sei der Konzentration der die Zersetzung herbeiführenden Wasserstoffionen, und hatten darauf eine Methode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration aufgebaut. Der Zerfall des Hydrazons geht gleichzeitig auf zwei Wegen vor sich,



→ Brenztraubensäurehydrazon $+ CO_2$,
→ Pyrazolonkarbonsäure $+ H_2O$.

Verff. haben nun gefunden, daß die Bildung der ersten Produkte proportional der Konzentration des Hydrazons, die der letzteren aber proportional dieser und auch direkt proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist.

Zustand gelöster Stoffe. — Zu der vorjährigen Arbeit[4] von Bodländer über die Zusammensetzung des $AgCl$-NH_3-Komplexes in Lösung ist im Berichtsjahre eine ergänzende Arbeit von G. Bodländer und R. Fittig (Das Verhalten von Molekularverbindungen bei der Auflösung II) erschienen.[5] Abgesehen von den dort mitgeteilten Gründen, werden noch folgende neue Versuche beschrieben, die die Richtigkeit der Formel $AgCl(NH_3)_2$ für das gelöste Salz ergeben. Zuerst wiesen Löslichkeitsversuche in Ammoniak, die in Gegenwart von fremden Chloriden und von überschüssigem Silbernitrat gemacht wurden, unzweifelhaft auf diese Formel hin. Eine ganz analoge Zusammensetzung hat auch das $AgBr(NH_3)_2$, wie ähnliche Versuche zeigten. Zugleich ergaben diese Versuche das Verhältnis der Löslichkeiten von AgCl und AgBr in Wasser zu

$$\frac{L_{AgCl}}{L_{AgBr}} = 17{,}5.$$

1) Proc. chem. Soc. **18**. 141; Journ. chem. Soc. **81**. 1158—1160.

2) Jahrb. **8**. 118.

3) Proc. chem. Soc. **18**. 140—141; Journ. chem. Soc. **81**. 1140—1158; Cambr. Proc. **11**. 337—339.

4) Jahrb. **8**. 145.

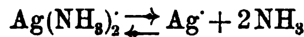
5) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**. 597—612.

Nimmt man die Löslichkeit des AgCl = $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ an, so erhält man für AgBr = $7{,}15 \cdot 10^{-7}$, während Kohlrausch und Dolezalek[1] für dieselbe Temperatur (25°) $7{,}1 \cdot 10^{-7}$ fanden. Thiel gibt für Chlorsilber $1{,}41 \cdot 10^{-5}$, Bromsilber $8{,}1 \cdot 10^{-7}$. Das Verhältnis dieser beiden Zahlen ist genau dasselbe, nämlich 17,4, wie Verff. es gefunden haben. — Ferner wurden Konzentrationsketten von Chlorsilberlösungen in Ammoniak mit gleichem Silber- und wechselndem Ammoniakgehalt, sowie solche mit gleichem Ammoniak- und wechselndem Silbergehalt gemessen. Die Resultate sind im Jahrb. **8** schon wiedergegeben. Ferner wird dasselbe durchgeführt, wenn statt des AgCl das Nitrat genommen wird. Überall ergab sich die Formel $AgX2NH_3$. (In der Tabelle 2 auf S. 147 des Jahrbuches **8** sind bei der Rechnung die Gesamtkonzentrationen des Ammoniaks eingesetzt worden, während man nur die des freien, von dem Silbersalz nicht angelagerten Ammoniaks in Rechnung ziehen darf; die Zahlen der letzten Kolumne ändern sich dadurch um wenige Prozente.)

Die Beständigkeit des Komplexions ist durch die Konstante k der Gleichung

$$k = \frac{[Ag][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

entsprechend der Reaktion



$$Ag(NH_3)_2^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2NH_3$$

gegeben. Aus den Versuchen berechnet sich k für AgBr zu $6{,}82 \cdot 10^{-8}$, für AgCl zu $6{,}77 \cdot 10^{-8}$, aus Messungen der EMK der Kette



$$Ag \mid 0{,}025\,n.AgNO_3 + n.NH_3 \text{———} 0{,}0093\,n.AgNO_3 \mid Ag$$

ergibt sich $k = 7{,}88 \cdot 10^{-8}$, in Anbetracht der Vernachlässigung der EMK an der Berührung der beiden Flüssigkeiten übereinstimmend mit obigen Werten. Das wahrscheinliche Mittel dieser Werte, $6{,}8 \cdot 10^{-8}$, ist für die Beständigkeit der Ionen $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ ebenso charakteristisch wie die Dissoziationskonstante für die Stärke der schwachen Säuren und Basen. Aus dieser Konstanten ergibt sich die freie Energie, wenn eine normale $Ag^{\cdot}$-Lösung sich mit einer normalen NH_3-Lösung eine ebenfalls normale $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$-Lösung vereinigt, zu 9832 Kalorien. Die Kleinheit der Dissoziationskonstanten, $6{,}8 \cdot 10^{-8}$, zeigt, wie beständig die Komplexionen sind. In einer Lösung von $AgNO_3 + 2NH_3$ sind nur 0,068% der Komplexionen in Silberionen und Ammoniak zerfallen. Damit übereinstimmend sind die Gefrierpunktsmessungen von Reychler[2], welcher fand, daß der Gefrierpunkt von Lösungen von

1) Jahrb. 8. 87.

2) Bull. Soc. chim. Paris (3) **13**. 386 (1895).

$AgNO_3$, $AgCH_3COO$, Ag_2SO_4, $AgNO_2$ nicht durch Ammoniakzusatz geändert wird, so lange der Zusatz 2 Mol NH_3 auf 1 Äquivalent Silbersalz nicht überschreitet; von da ab wird durch das Ammoniak der Gefrierpunkt in normaler Weise erniedrigt.

P. N. Evans[1] weist in einer Arbeit Doppelsalze in Lösung darauf hin, daß man die Doppelsalze in fester Form nur dann durch Auskristallisieren aus einer Lösung erhalten kann, wenn die Löslichkeit des Doppelsalzes kleiner ist als die ihrer Komponenten. Es gibt eine Anzahl Fälle, wo dies nicht zutrifft, wo also Doppelsalze in der Lösung sind, ohne daß man sie in festem Zustande kennt. Man erkennt das qualitativ daran, wenn ein Salz aus seiner konzentrierten Lösung durch ein anderes mit einem gleichen Ion nicht ausgefällt wird. Dies ist der Fall bei $PbCl_2 + Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2 + Ba(NO_3)_2$, $K_2SO_4 + H_2SO_4$, $CaSO_4 + Na_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_4 + CaSO_4$. In allen diesen Fällen findet also wahrscheinlich Doppelsalzbildung in der Lösung statt. Anscheinend ist es stets der Fall, wenn zwei Basen mit einer zweiwertigen Säure oder zwei Säuren mit einer mehrwertigen Base zusammentreffen.

Das Inlösunggehen von Hg_2Cl_2 infolge von Anwesenheit von Chlorionen ist, wie Richards[2] gezeigt hat, von Bedeutung für das Gleichgewicht in der Kalomelelektrode. R. Abegg, Cl. Immerwahr und Jander[3] haben in einer Arbeit Über die Komplexbildung von Quecksilbersalzen ermittelt, daß die Bindung von Hg_2Cl_2 durch die Chlorionen bis zu einem wohldefinierten Gleichgewicht führt, und daß die Löslichkeit der Merkurihaloide als Merkurisalz in den entsprechenden Alkalihaloiden vom Chlorid zum Jodid erheblich zunimmt. In derselben Reihenfolge bewegt sich die Neigung zur Komplexbildung, worüber Verff. zahlenmäßigen Aufschluß geben. Ist l die Löslichkeit des Merkurihaloids in reinem Wasser ($HgBr_2 = 0{,}017$ Mol pro Liter, $HgJ_2 = 0{,}001$ Mol./Liter), L die Löslichkeit in der Haloidlösung, also $L - l$ die Konzentration des Komplexes, c die Konzentration des löslichen Haloids, von dem $L - l$ zur Komplexbildung verbraucht, also noch $c - (L - l)$ als freie Halogenionen vorhanden sind, so ist

$$\frac{L - l}{l \cdot (c - [L - l])} = k.$$

1) Chem. News 86. 4.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 24. 39; Proc. Amer. Acad. 37. 347; vgl. Kapitel Normalelemente.

3) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 688—690; Dissert. Jander, Breslau.

k ist der Wert der Komplexkonzentration, die entstehen würde, wenn die Konzentration der Komponenten des Komplexes je gleich 1 wären, oder die reziproke Dissoziationskonstante des Komplexes. Voraussetzung ist, daß die Reaktion nach der einfachen Gleichung



$$HgX_2 + X' = HgX_3'$$

verläuft; die Voraussetzung trifft für verdünnte Lösungen zu. Für die Komplexkonstanten erhielten Verff.

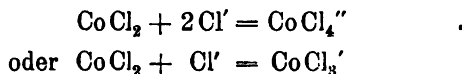
Bromid	$k =$	133
Jodid	$k =$	11100
Rhodanid	$kl =$	1,30.

Da beim Rhodanid die Löslichkeit in reinem Wasser unbekannt ist, konnte nicht der Wert für k ermittelt werden, die konstatierte Konstanz von kl ergibt aber gleichzeitig die Konstanz von k. Bei höheren Konzentrationen der lösenden Alkalihaloide versagt die Gleichung, offenbar, weil obige Voraussetzung über die Reaktionsformel nicht mehr gilt. Da die Konstante unabhängig von der Natur des Alkalimetalls K, Na oder NH_4 ist, so folgt, daß die Komplexbildung nur die Anionen angeht.

Die Theorien, die bisher über die Farbenänderungen von Kobaltchlorid und einigen anderen Metallsalzen[1] aufgestellt wurden, werden von F. G. Donnan und H. Basset besprochen, und es wird versucht, dieselben durch die Elektroaffinitätstheorie zu ersetzen. Das feste Hexahydrat des Kobaltchlorides ist rosa, bei teilweiser Entziehung des Kristallwassers wird es violett bis blau. Verdünnte Lösungen sind rosa, Erhöhung der Temperatur und Konzentrierung lassen sie über violett blau werden. Zusatz von Chloriden elektroaffiner Metalle, z. B. von $MgCl_2$, $CaCl_2$, besonders aber Salzsäure macht die rosa Lösung bei gewöhnlicher Temperatur blau, Alkalichloride erst, wenn auch die Temperatur etwas erhöht wird, während andere Chloride, z. B. Chloride des Zn, Hg, Sb, Sn usw. die entgegengesetzte Wirkung haben, sie färben die blaue Lösung rosa. Methylalkoholische Lösungen des $CoCl_2$ sind nur in großer Verdünnung rosa, methylalkoholische sind stets blau. Verf. fanden außer diesen bekannten noch folgende Tatsachen. Alkoholische Lösungen verhalten sich nur quantitativ anders als die wässerigen. Selbst methylalkoholische Lösung wird rot, wenn sie auf —79° abgekühlt wird. Das feste Anhydrid wird rot, wenn es die Temperatur der flüssigen Luft annimmt, wohingegen das rote wasserfreie Kobaltsulfat beim Erhitzen umgekehrt blau wird. $HgCl_2$ und $ZnCl_2$ färben die

1) Transact. Chem. Soc. 81. 939—956.

blaue alkoholische Lösung rot, es bilden sich Doppelsalze, wie sich durch Siedepunktsmessungen ergibt: $HgCl_2$ hat in alkoholischer Lösung das normale Molekulargewicht 270, ist jedoch $CoCl_2$ dabei, so ist es erheblich größer, bis zu 370 in konzentrierteren Lösungen. Daraus scheint hervorzugehen, daß in der gemischten Lösung dieser beiden Chloride komplexe Ionen sind. Komplexe Verbindungen gibt es nun in allen Chloridgemischen, in denen $CoCl_2$ vorhanden ist; ob aber das andere Metall oder das Kobalt in die Komplexverbindung eintritt, hängt ganz von der Elektroaffinität des neben Kobalt vorhandenen Metalles ab. Bei einer Mischung von $CaCl_2$ und $CoCl_2$ ist das Kobalt das negativere von beiden Metallen, es wird also leichter negative Komplexionen bilden, bei einer Mischung von $HgCl_2$ und $CoCl_2$ ist es umgekehrt, das Quecksilber wird da vorzugsweise in die Komplexanionen eintreten. Verff. nehmen nun an, daß das Kobaltchlorid dann blau ist, wenn es sich im Komplexanion befindet, dagegen rosa, wenn es $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen bildet, und suchen mit dieser Annahme sämtliche Farberscheinungen in Kobaltchloridlösungen zu erklären. Sie besprechen die anderen bisher über die Farben von Lösungen aufgestellten Theorien, sowie die Gegengründe gegen dieselben: Hydratationstheorie, Engels Theorie der Doppelsalzbildung, Berschs Theorie der isomeren Umwandlung und die bekannte Theorie von Ostwald, wonach die undissoziierten Kobaltsalzmoleküle die Lösung blau, die Kobaltionen rosa färben. — Um ihre Theorie der Komplexbildung nach der Formel



$$CoCl_2 + 2Cl' = CoCl_4''$$

$$\text{oder } CoCl_2 + Cl' = CoCl_3'$$

zu stützen, machen Verff. qualitative Überführungsmessungen an den verschiedenen Lösungen, indem sie die gefärbte Lösung zwischen zwei farblosen Lösungen einschalten und den Fortschritt der gefärbten Zonen unter Einfluß des elektrischen Stromes beobachten.

Gefärbte Lösung	Farbe	Ungefärbte Lösung	Farbe wandert zur
$CoCl_2$ in konz. HCl	blau	konz. HCl	Anode
$CoCl_2$ in konz. $MgCl_2$	blau	konz. $MgCl_2$	Anode
$CoCl_2$ in konz. $CaCl_2$	blau	konz. $CaCl_2$	Anode
$CoCl_2$ schwach verdünnt	rosa	KCl-Lösung	Kathode
$CoCl_2 + CaCl_2$ konz. $+ ZnCl_2$	rosa	$CaCl_2 + ZnCl_2$	Kathode
Fehlingslösung	blau	Alk.-Tartrat-Lösung	Anode
Ammoniakal. $CuSO_4$-Lösung	blau	$NH_3 + (NH_4)_2SO_4$	Kathode
$CoCl_2$ in Alkohol	blau	$CaCl_2$ in Alkohol	Anode

Gefärbte Lösung	Farbe	Ungefärbte Lösung	Farbe wandert zur
$CoCl_2$ in Alkohol bei -79^0	rot	$CaCl_2$ in Alkohol	Kathode
$CoCl_2 + HgCl_2$ in Alkohol	rot	$HgCl_2$ in Alkohol	Kathode
$CoCl_2 + HgCl_2$	blau	HCl in Alkohol	Anode

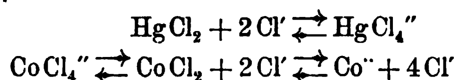
Man sieht, daß in allen blauen Lösungen (außer 7) die färbende Substanz, also in den Kobaltlösungen das Kobalt zur Anode wandert, in den roten Lösungen zur Kathode. Der drittletzte Versuch ist besonders lehrreich, auch in bezug auf die allgemeine Theorie der Lösungen. Siedepunktsmessungen ergeben hierfür ein etwas zu großes Molekulargewicht, 140 statt 130, die gute Leitfähigkeit der Lösung zeigt aber Anwesenheit von Ionen an (eine 0,9prozentige alkoholische $CoCl_2$-Lösung hat die spezifische Leitfähigkeit von 0,00024 bei 25°). Ähnlich verhält sich bekanntlich $AgNO_3$ in Pyridin, ein Umstand, den Kahlenberg gegen die Dissoziationstheorie ins Feld geführt hat. Geht die Dissoziation nach der Formel



$$2\,CoCl_2 \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot} + CoCl_4''$$

vor sich, so bleibt trotz der Dissoziation das Molekulargewicht normal, und befinden sich noch undissoziierte Co_2Cl_4-Moleküle in der Lösung, so wird das Molekulargewicht größer als normal. Es ist wahrscheinlich, daß alle Anomalien, die Kahlenberg und andere gefunden haben, auf Assoziation neben Dissoziation zurückzuführen sind.

Die Wirkung des $HgCl_2$, dessen Zufügung zu der blauen alkoholischen $CoCl_2$-Lösung diese rot färbt, erklären Verff. durch folgende Gleichungen:



$$HgCl_2 + 2\,Cl' \rightleftarrows HgCl_4''$$
$$CoCl_4'' \rightleftarrows CoCl_2 + 2\,Cl' \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot} + 4\,Cl'$$

d. h. es verschwinden komplexe kobalthaltige Ionen und entstehen Kobaltionen und es läßt sich der Grad, bis zu dem diese Reaktion fortschreitet, annähernd aus den Gefrierpunktserniedrigungen, die die Zufügung von $HgCl_2$ hervorruft, berechnen.

Verff. führen nun noch eine Anzahl weiterer Gründe an, die die Anwesenheit der komplexen Ionen wahrscheinlich machen. Die Löslichkeit des $CoCl_2$ wird durch HCl-Zusatz erst erniedrigt, bei weiterem Zusatz aber erhöht. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit konzentrierter $CoCl_2$-Lösungen wächst erst und nimmt später ab mit steigender Temperatur, d. h. die Kurve „Leitfähigkeit-Temperatur" hat einen Wendepunkt bei 40—50°. Ähnliches findet sich bei einer großen Anzahl von Salzen, z. B. $CuCl_2$, Sulfaten, Salzen mit zwei einwertigen negativen Ionen, wie Chloride, Nitrate, Chlorate usw. Die

Überführungszahl von $CoCl_2$-Lösungen ändert sich stark mit der Verdünnung; dieselbe beträgt bei 0,2prozentigen Lösungen 0,404, bei 9,8prozentigen 0,264. Da die Komplexbildung bei höherer Temperatur größer ist, so ist die Dissoziation der Komplexe ein exothermer Prozeß, d. h. bei der Verdünnung wird Wärme erzeugt. Das ist bei $CoCl_2$ der Fall, noch mehr aber bei $ZnCl_2$, welches eine noch größere Neigung zur Bildung komplexer Ionen hat.

Ähnliche Versuche, wenn auch nicht so eingehend, haben Verff. an einigen anderen Lösungen gemacht. Folgende Zusammenstellung zeigt die Farberscheinungen:

Wässerige Lösung bei Zimmertemperatur	Wässerige Lösung bei höherer Temperatur	Zusatz von $CaCl_2$, $MgCl_2$, HCl oder Alkohol	Zusatz von $HgCl_2$ oder $ZnCl_2$ zu der vorigen Lösung
$CuCl_2$ { verd.: blau; konz.: grün	verd.: grün; konz.: braungelb	} braungelb	{ grün oder blau, je nach Menge des Zusatzes
$FeCl_2$ hellgelb	braungelb	braungelb	hellgelb
$CoCl_2$ rot	blau	blau	rot

Bei $CuCl_2$ und $FeCl_2$ in dunkelbraungelber Lösung wandert die farbige Lösung der Anode zu, so daß auch hier das färbende Agens das komplexe Anion ist.

Am Schluß einer eingehenden systematischen Bearbeitung der Eigenschaften der Nioboxalsäure, in der er von der Tendenz der Metalle, mit Oxalsäure Komplexverbindungen zu geben, ausgeht, gibt Franz Ruß[1] einige Leitfähigkeitsmessungen, die, weil Oxalsäure an platiniertem Platin spontan zerfällt, mit blanken Elektroden ausgeführt werden mußten. Die Zersetzung an Platinmohr schreitet bei den untersuchten Salzen (K-, NH_4-, Na-Bioxalat, K-, NH_4-, Na- und Rb-Nioboxalat) bis zu einem Endwert der Leitfähigkeit fort (die Leitfähigkeit wird kleiner) unter den die Leitfähigkeit nach langem Stehen nur noch äußerst wenig fällt. Die Messungen geschahen bei 25° und den Verdünnungen 16, 32, 64 .... 2048 Liter/Mol. Da die in verschiedenen Meßzellen gewonnenen Resultate nicht sehr gut miteinander übereinstimmen, sei von einer Wiedergabe der Zahlen abgesehen. Die Werte sind insofern abnorm, als die Unterschiede der Leitfähigkeiten der nioboxalsauren Alkalien untereinander andere sind, als man sie sonst bei Alkalisalzen mit gleicher Säure findet. $\Lambda_{1026} - \Lambda_{32}$ ist bei den Salzen etwa 50; bei einem Salz $NbO(C_2O_4)_3K_3$ müßte der Wert nach der Ostwaldschen Valenzregel etwa 33 be-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 42—91.

tragen, unter Annahme eines Doppelmoleküls $Nb_2O_2(C_2O_4)_6K_6$, also eines sechsbasischen Salzes, müßte er 60 sein. Vielleicht liegt das sechsbasische Salz und Hydrolyse vor.

Im vorigen Jahre[1] erwähnten wir kurz eine Arbeit von A. Smits Über den Verlauf des Faktors *i* bei mäßig verdünnten Lösungen als Funktion der Konzentration, in welcher er ein großes Zahlenmaterial für den Zustand von Lösungen veröffentlicht, das er mit Hilfe einer sehr genauen densimetrischen Methode und einer Methode zur Siedepunktsmessung, die er zu einer bemerkenswerten Vollkommenheit ausgearbeit hat, gewonnen hat. Der genauere Inhalt der Arbeit ist folgender[2]: Seine Dampfdruckmessungen führte Smits mit dem Mikromanometer aus, dessen Prinzip von Kretz herrührt. Diese Methode besitzt eine etwa 30mal so große Genauigkeit als das Wassermanometer; die größten Abweichungen der sechsmal wiederholten Versuche vom Mittel übersteigen nie $\pm$ 0,00050 mm Hg. Mit größter Sorgfalt wurden so bei 0° wässerige Lösungen von NaCl, H_2SO_4, KNO_3 und Rohrzucker untersucht. Der Vergleich mit den entsprechenden neuesten Dampfdruckmessungen Dietericis aus dem Jahre 1898 ergab für NaCl und H_2SO_4 gute qualitative Anpassung im Gange der Zahlen, für Rohrzucker auch quantitative Übereinstimmung. Ermöglicht man ferner durch Umrechnen eine Vergleichung mit den Gefrierpunktsbestimmungen, so findet man, daß für Rohrzucker auch Raoults Messungen quantitativ mit den Zahlen von Smits stimmen, für NaCl sich aber eine konstante Differenz von etwa 7 % herausstellt. Dagegen stimmen die Gefrierpunkts-Depressionsmessungen von Chroustchoff (1900) und diejenigen von Kahlenberg[3] mit den Smitsschen Ergebnissen besser.

Die Ergebnisse seiner manometrischen Messungen stellt der Verf. dar, indem er für die einzelnen Lösungen den Ausdruck $i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$ berechnet. Es zeigen NaCl und H_2SO_4 mit wachsender Konzentration anfänglich eine Abnahme von *i* bis zu einem Minimum bei 0,5-, resp. 0,1-molarer Lösung, hierauf aber eine sehr deutliche Zunahme. Bei KNO_3 dagegen nimmt *i*, Arrhenius' Theorie qualitativ entsprechend, fortdauernd stark ab, doch ist, wenn die Mes-

1) Jahrb. 8. 76; dort ist versehentlich der Name des Verf. als Smith angegeben.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 39. 385—432; Ref. v. Jüttner, Zeitschr. f. Elektroch. 8. 157.

3) Jahrb. 8. 43.

sungen richtig sind, KNO_3 in einer etwa 1 n.-Lösung nur zu 30 %, in etwa 0,1 n.-Lösung erst zu 60 % dissoziiert! Rohrzucker endlich zeigt wieder ein, wenn auch sehr schwaches Anwachsen von *i* mit steigender Konzentration.

Zur Kontrolle der bei 0° erhaltenen Resultate ermittelte dann Smits den Verlauf von *i* bei 100° durch Siedepunktsbestimmung. Er gestaltete zu diesem Zwecke zuerst in sehr ingeniöser Weise den bekannten Beckmannschen Apparat zu einem wirklichen Präzisionsinstrument aus. Ein Manostat gestattete, den Druck, unter dem das Sieden erfolgte, bis auf 0,5 mm Wasser konstant zu halten. Das Siedegefäß selbst wurde aus Silber, das umgebende Bad aus Kupfer gefertigt. Eine sehr praktische Einrichtung des Kühlers machte die Abkühlung durch die zurückfließende Flüssigkeit unschädlich. Endlich wurde die hydrostatische Beeinflussung der Siedetemperatur durch Änderung des Lösungsniveaus, experimentell zu 0,015—0,030° C. pro Zentimeter gefunden, hier zum ersten Male bei jedem Versuch in Rechnung gesetzt. Die auf die angegebene Weise angestellten, wohl bis jetzt besten Siedepunktsmessungen lehren, daß *i* auch bei 100° für NaCl und KCl einen Minimalwert — bei etwa 0,3-molar — erreicht, jenseits dessen es mit der Konzentration zunimmt. Bei KNO_3 hingegen tritt ein fortdauerndes Sinken von *i* zutage.

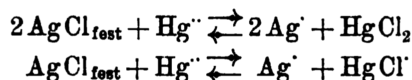
Endlich stellte Verf. noch mit einem weit einfacheren Siedeapparate Messungen an, die freilich den obigen ziemlich nachstehen. Mit diesem konnte er jedoch auch feststellen, daß *i* für NaCl, $Sr(NO_3)_2$ und für KCl in dem Intervall 0,1- bis 0,5-molar einen Minimalwert erreicht, während bei $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ und bei KNO_3 allein ein starkes Sinken von *i* zu beobachten ist.

Verf. bespricht seine Zahlen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie; darüber haben wir schon im vorigen Jahre[1] berichtet. Es dürfte das Vorhandensein von Polymerisations- und Additionsprodukten bei allen diesen nicht ganz verdünnten Lösungen eine ganz bedeutende Rolle spielen. Andererseits darf man sich auch nicht verhehlen, daß die Methode, so genau sie zu sein scheint, und so brillant sie ausgearbeitet ist, noch einer jahrelangen Prüfung bedarf, ähnlich wie es bei den Gefrierpunktsbestimmungen der Fall gewesen ist, ehe man den mit ihr gewonnenen Zahlen absolut sicher trauen darf, wenn auch die große Sorgfalt, die Verf. auf die Ausarbeitung verwendet hat und die Erfahrung des Verf. — er hat seit 10 Jahren daran gearbeitet — ihnen ein großes Gewicht erteilt.

1) Jahrb. 8. 76.

Die Leitfähigkeitsmessungen an Merkurihaloiden weisen zwar auf eine sehr geringe Dissoziation dieser Salze hin, ebenso wie Dampfdruck-, Gefrier- und Siedepunktsmessungen, aber es können alle diese Messungen keine quantitativen Zahlen wegen der starken Hydrolyse geben. Alles, auch die Giftigkeit der Lösungen, weist darauf hin, daß die Dissoziation in der Reihe Chlorid → Bromid → Jodid abnimmt. Luther hat im Vorjahre[1] die Dissoziationskonstante des $HgCl_2$ aus elektrometrischen Messungen zu $1,5 \cdot 10^{-14}$ gefunden, und als zweiten Weg zur Bestimmung der Konstanten die Bestimmung der Löslichkeiten von schwerlöslichen Haloiden anderer Metalle in den Merkurihaloidlösungen angegeben. Diesen Weg zur Messung der Dissoziation der Merkurihaloide beschreitet Harry Morse.[2]

Bei der Auflösung von AgCl in Merkurinitrat sind die beiden Reaktionen



$$2\,AgCl_{fest} + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Ag^{\cdot} + HgCl_2$$
$$AgCl_{fest} + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + HgCl^{\cdot}$$

möglich. Geht die Reaktion nach der ersten Gleichung vor sich, so findet die Reaktion $HgCl_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$ dabei statt, es muß also die Gleichgewichtskonstante dieser Gleichung

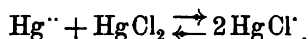
$$K_1 = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'^2}{HgCl}$$

konstant sein. Gilt die zweite Gleichung, so muß die Konstante K_3 der Reaktion



$$HgCl^{\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Cl'$$

konstant sein. Finden beide Reaktionen gleichzeitig statt, so ist die konstante K_4 der Reaktion



$$Hg^{\cdot\cdot} + HgCl_2 \rightleftarrows 2\,HgCl^{\cdot}.$$

konstant. — Man muß also die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration zunächst kennen. Aus Gefrierpunktsmessungen (Leitfähigkeitsmessungen versagen wegen der Hydrolyse) fand Verf. unter einigen wahrscheinlichen, aber nicht ganz sicheren Voraussetzungen die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration in einer Lösung n $Hg(NO_3)_2$ + n. HNO_3 zu 0,4, in einer solchen von 0,1 n. $Hg(NO_3)_2$ + 0,1 n. HNO_3 zu 0,04. Eine große Reihe von Löslichkeitsmessungen von AgCl, AgBr und AgJ in der Merkurinitratlösung ergab weder Konstanz von K_1, noch Konstanz von K_3; ersteres steigt, letzteres fällt mit zunehmender Merkurichloridkonzentration. Wenn man aber K_4

1) Jahrb. 8. 211.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. 709—734.

berechnen kann, so ergibt sich K_1 aus der Gleichung $K_1 = K_4 \cdot K_2{}^2$, worin die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^{\cdot} + Cl'$ $= K_2$ ist.

Um K_4 zu erhalten, wurde das Verteilungsgleichgewicht des $HgCl_2$ zwischen Toluol und Wasser bestimmt; es ergab sich dasselbe zu 10,9 im Mittel. Sodann wurde die Verteilung von $HgCl_2$ zwischen Toluol und $Hg(NO_3)$-Lösung verschiedener Konzentration bestimmt. Daraus läßt sich nun

$$K_4 = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl_2Hg}{(HgCl^{\cdot})^2} = 0{,}13$$

berechnen. Dieser Wert wurde durch Löslichkeitsversuche kontrolliert und bestätigt. Durch weitere Verteilungsversuche unter Beigabe von AgCl wurde erwiesen, daß, wenn Komplexbildung zwischen Silberchlorid und Merkurinitrat vorhanden ist, diese sehr klein sein muß, denn die Verteilung des $HgCl_2$ zwischen den beiden Flüssigkeiten wurde durch das AgCl nicht geändert. Nun kann man die Verteilungsversuche benutzen, um die Konstante K_3, die ja oben nicht konstant gefunden war, von neuem mit den nötigen Korrektionen zu berechnen, und bekommt $K_3 = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$. Da $K_1 = K_2 \cdot K_3$ ist, so ergibt sich $K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ in vollkommen genügender Übereinstimmung mit dem von Luther durch EMK-Messungen gefundenen Werte $1{,}5 \cdot 10^{-14}$.

Das Vorhandensein von chlorhaltigen $HgCl^{\cdot}$-Kationen wurde nun noch qualitativ durch Überführungsmessungen erwiesen, und zwar an Lösungen, die außer Merkurinitrat noch enthielten AgCl, AgBr, AgJ, $HgCl_2$, $HgBr_2$ oder HgJ_2. Es ergab sich stets eine Zunahme der Halogenkonzentration an der Kathode, am wenigsten bei AgCl und steigend in der Reihenfolge AgCl, $HgCl_2$, AgBr, $HgBr_2$, AgJ, HgJ_2.

Ganz gleiche Versuche wurden mit den anderen beiden Halogensalzen gemacht, nur daß hier die gefundenen Werte wohl nicht so sicher sind.

Die Zusammenstellung der gefundenen Reaktionskonstanten enthält folgende Tabelle

	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times X'}{HgX^{\cdot}}$	$\frac{HgX^{\cdot} \times X'}{HgX_2}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times (X')^2}{HgX_2}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgX_2}{(HgX^{\cdot})^2}$
X = Cl	$0{,}35 \cdot 10^{-7}$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$	0,13
X = Br	$0{,}4 \cdot 10^{-9}$	$5{,}0 \cdot 10^{-9}$	$2{,}0 \cdot 10^{-18}$	0,08
X = J	$0{,}4 \cdot 10^{-13}$	$2{,}5 \cdot 10^{-12}$	$1{,}0 \cdot 10^{-25}$	0,016

Aus den Zahlen läßt sich noch die Löslichkeit des $HgCl_2$ in Wasser bei 25° zu 71,17 g oder 0,262 Mol pro Liter berechnen.

Das Natriumthiosulfat vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet von F. Faktor.[1] Gefrierpunktsmessungen ergaben für das scheinbare Molekulargewicht des Natriumthiosulfates im Mittel 60,0, Siedepunktsmessungen 78,5, wie stark die Lösung war, wird in dem Ref. im Centralblatt, dem wir den Inhalt entnehmen, nicht angegeben. Da das Molekulargewicht in Wirklichkeit 158 ist, so folgt, daß Dissoziation vorhanden ist, und zwar schließt Verf. aus den gewonnenen Zahlen, daß das Salz bei niederer Temperatur in die Ionen $2Na^{\cdot}$ und S_2O_3'', bei höherer Temperatur in $Na^{\cdot}$ und NaS_2O_3' zerfällt. Daß eine stufenweise Dissoziation erfolgt, ergibt sich auch aus den Leitfähigkeiten von verschieden konzentrierten Lösungen. Ferner wird durch Inversionsversuche Hydrolyse nachgewiesen. — Die Elektrolyse der $Na_2S_2O_3$-Lösung ergibt Tetrathionsäure,. S, H_2S, SO_2 und H_2SO_4.

J. Bellucci ergänzte die Untersuchungen der Platinhalogenverbindungen von Miolati, Miolati und Bellucci, Kohlrausch[2] usw. durch Untersuchungen über den Zustand des Platinjodids[3] in Lösung. Da es in Wasser sehr schwer löslich ist, wurde es in einem Alkoholwassergemisch gelöst. Es gab Salze mit Silber, Quecksilber, Tallium und Blei. Die Lösung reagierte stark sauer. Man muß das Platinjodid in Gegenwart von Wasser als eine zweibasische Säure auffassen: $PtJ_4(OH)_2'' + 2H^{\cdot}$.

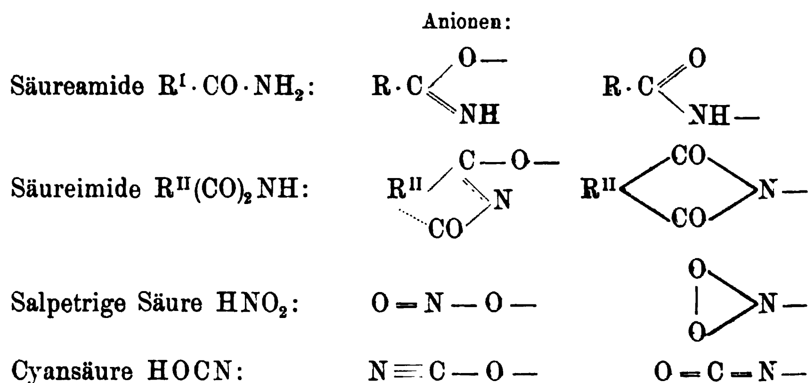
Der molekulare Zustand von Borax in Lösung wurde von H. S. Shelton[4] bestimmt. Die Hydrolyse des Borax in Lösung wird durch Zusatz von Borsäure zurückgedrängt, und es sinkt dadurch die Leitfähigkeit. Die Änderung dieses Sinkens mit der Temperatur und Verdünnung läßt die Temperatur- und Verdünnungskoeffizienten der Hydrolyse erkennen. Verf. fand in einer $^1/_{200}$ n.-Lösung bei 25° 4%, bei 50° 6% Hydrolyse (während Shields in einer $^1/_{10}$ Lösung 0,5% bei 25° fand). Die Ansicht von Kahlenberg und Schreiner[5], daß in der Lösung noch Na_2BO_2 vorhanden ist, wird durch eine Anzahl chemischer Versuche gestützt.

---

1) Pharm. Post. **34**. 769—770 (1901); Centralbl. **1902**. I. 164.
2) Jahrb. **4**. 89; **6**. 82; **7**. 114, 120.
3) Rend. Acad. Linc. **1902**. (1) 8—12.
4) Proc. Chem. Soc. **18**. 169.
5) Zeitschr. physik. Chem. **20**. 547 (1896).

V. H. Veley und J. J. Manley haben einige physikalische Eigenschaften der Salpetersäure[1], darunter die Leitfähigkeit und den Ausdehnungskoeffizienten[2] bestimmt, zu dem Zwecke, an eventuell auftretenden Unstetigkeiten in den erhaltenen Kurven eine Hydratbildung zu erkennen. Dieselben hatten früher[3] schon aus Leitfähigkeitsmessungen auf die Hydrate $HNO_3 2H_2O$, $HNO_3 H_2O$, $2HNO_3 H_2O$ und $HNO_3 10H_2O$ geschlossen. Messungen der Dichte ergaben Unregelmäßigkeiten der Kurve (resp. der Messungen!) bei den Hydraten des HNO_3 mit 1, 1,5, 3, 4, 7, 14 H_2O und die der Brechungsexponenten bei 1,5, 7 und 14 Mol H_2O. Bei den Leitfähigkeitsmessungen verriet sich auch zwischen 95 und 100prozentiger Säure eine Unregelmäßigkeit, die Verff. mit dem Zufall der Salpetersäure in Stickstoffpentoxyd und Wasser zu erklären suchen.

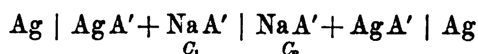
Die Frage, ob die Metalle in Salzen tautomerer Wasserstoffverbindungen an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden sind, ist von H. Ley und K. Schäfer in einer Arbeit Elektrochemische Konstitutionsbestimmungen an Silbersalzen[4] experimentell bearbeitet worden. Einige wichtige stickstoffhaltige Repräsentanten tautomerer Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgezählt:



Bei allen diesen Wasserstoffverbindungen sind zwei Reihen von Anionen denkbar. Bei den Salzen kann man also in allen Fällen zwischen einer Metallsauerstoff- und Metallstickstoffbindung schwanken. Höchstwahrscheinlich ist nun in den Salzen der stark

1) Proc. Roy. Soc. **69**. 86—119; Chem. News. **83**. 145 (1901).
2) Phil. Mag. (6) **3**. 118—122.
3) Jahrb. **4**. 40.
4) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 694—695.

elektropositiven Alkalimetalle letzteres an Sauerstoff gebunden, während alle Beobachtungen dafür sprechen, daß in den Quecksilbersalzen der Säureamide und Säureimide infolge der großen Atomaffinität des Quecksilbers zum Stickstoff Metallstickstoffverbindungen vorliegen. Ähnliches könnte man von Silbersalzen vermuten. Die Frage läßt sich durch Löslichkeitsversuche entscheiden. Wenn Alkalisalze derselben Verbindung den Silbersalzlösungen zugefügt werden, so muß, falls das Anion in beiden Salzen dieselbe Konstitution hat, durch den Zusatz die Löslichkeit des Silbersalzes erniedrigt werden. Im anderen Falle bleibt die Löslichkeit unbeeinflußt. Die Löslichkeitsbeeinflussung wurde durch Messung von Ketten des Typus



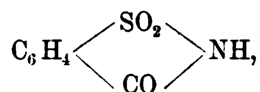
$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgA'} + \underset{C_1}{\mathrm{NaA'}} \mid \underset{C_2}{\mathrm{NaA'}} + \mathrm{AgA'} \mid \mathrm{Ag}$$

bestimmt, wo C_1 und C_2 die Konzentrationen der zugefügten Anionen A′ (in Form der Alkalisalze) bedeuten. Sind die Anionen beider Salze verschieden, so muß die EMK der Kette in der Nähe von Null liegen, bei großer Schwerlöslichkeit des Silbersalzes werden verschiedene Ketten keine unter sich gut übereinstimmenden Werte geben. Im Falle der Gleichheit der Anionen des Silber- und Alkalisalzes wird die EMK nach den Nernstschen Formeln berechenbar sein, und zwar nach der Formel:

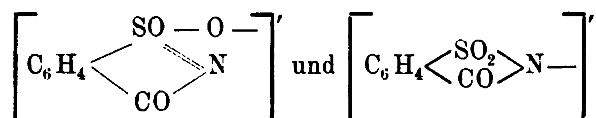
$$\pi = \frac{RT}{n} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2}$$

wenn das Silbersalz sehr schwer löslich ist. Ist das Silbersalz weniger schwer löslich, so geht das Löslichkeitsprodukt L des Silbersalzes in reinem Wasser noch in die Formel ein.

Zur Untersuchung gelangten vorläufig: 1. das Silbersalz des Saccharins, eines Repräsentanten der Säureimide:



welches u. a. die Ionen



liefern kann, 2. Silbernitrit, 3. Silberrhodanid. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Art der Kette	C_1	C_2	L	Temp.	π beob.	π ber.
Ag | Ag-Sacch., Na-Sacch. in 0,5 n $NaNO_3$ } 0,5 $NaNO_3$	0,084	0,0093	$2,6 \times 10^{-6}$	25°	0,047	0,055
Ag | $AgNO_2$, $NaNO_2$ in 1,0 n $NaNO_3$ } 1,0 $NaNO_3$	0,079	0,0087	$3,4 \times 10^{-4}$	18°	0,032 0,029	0,032
Ag | AgSCN, KSCN in 1,0 n KNO_3 } 1,0 KNO_3	0,084	0,0093	sehr klein	18°	0,059 0,058	0,055

In allen drei Fällen stimmen die beobachteten und berechneten Werte der EMK ziemlich befriedigend überein, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß das alleinige Vorkommen der Stickstoffformen bei den Silbersalzen ausgeschlossen ist. Wahrscheinlich stellt sich zwischen den beiden Formen ein Gleichgewicht ein. Besonders beim Silbernitrit scheint die abnorm kleine Dissoziation des Salzes in konzentrierter Lösung für einen derartigen Gleichgewichtszustand zu sprechen.

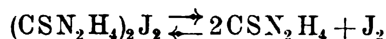
E. Laqueur und O. Sackur haben in einer Arbeit Über die Säureeigenschaften und das Molekulargewicht des Caseïns und seine Spaltung beim Trocknen[1], von der O. Sackur in einer Veröffentlichung Das elektrische Leitvermögen und die innere Reibung von Lösungen des Caseïns[2] einen Auszug gegeben hat, hauptsächlich Untersuchungen rein chemischen Interesses über die Wirkung des Trocknens auf die physikalischen Eigenschaften des Caseïns angestellt. Ferner wurde durch Leitfähigkeitsmessungen das Molekulargewicht der Verbindungen von Caseïn mit Säuren und Basen bestimmt; die Verbindungen sind richtige Salze, denn sie leiten den Strom und sind dissoziiert. Caseïn löst sich nicht in reinem Wasser, wohl aber in Alkalien, doch sind die Alkalisalze desselben hydrolytisch gespalten, wie schon an dem Aussehen wie auch der Blaufärbung von Lakmus (Phenolphtaleïn wird nicht gefärbt) zu erkennen ist. Die Lösung ist trübe, wird klarer durch Zusatz von Alkali, trüber durch Zusatz von Säure. Lösungen in Erdalkalilösungen sind trüber, d. h. stärker hydrolysiert. Der Anzahl Mol Natrium, die man dem Caseïn zusetzen muß, bis die Lösungen gegen Phenolphtaleïn neutral ist, weist auf das Äquivalentgewicht 1135 hin, das Molekulargewicht ist, wie aus Leitfähigkeitsmessungen geschlossen werden kann, mindestens 4540, vielleicht auch 6810, was aus den Versuchen von Hedin, Blum und Vaubel durch Spaltungsversuche

1) Beitr. zur chem. Physiol. u. Patol. 3. 193—224.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 41. 672—680.

wahrscheinlicher gemacht ist. Die Reibung gehorcht dem Arrheniusschen Gesetz $\eta = A^n$, wo A eine Konstante, und n die Normalität ist. Zwischen 0,5 und 2 n-Lösungen schwankt der Wert für log A = 14,5 um nicht mehr als 0,3. Die Größenordnung für die Reibung normaler Lösungen, 6×10^{14} ist eine ganz andere, als für andere Lösungen, wo sie von der Einheit nicht stark abweicht. In Lösungen des Isocaseïns bewährt sich das Arrheniussche Gesetz nicht. Versuche über die Änderung der Reibung durch Zusatz von Säure oder Alkali weisen darauf hin, daß dieselbe hauptsächlich durch die Konzentration der Caseïnionen bedingt ist.

O. F. Tower setzte seine Untersuchungen Über die Konstitution gewisser organischer Salze von Nickel und Kobalt in wässeriger Lösung[1] fort. Verf. fand früher, daß die Leitfähigkeiten von Ni- und Co-Tartraten sehr klein sind[2], und glaubte, daß Polymerisation vorhanden sei. Er untersuchte nun auch die Leitfähigkeiten von anderen Tartraten und diejenigen von Mg-, Ni- und Co-Salzen anderer Säuren. — Die Leitfähigkeiten der Ni- und Co-Tartrate fallen in ihrer Größenordnung vollständig aus den Tartraten der Metalle Mg, Ba und Mn heraus, welch letztere sich untereinander nicht mehr unterscheiden, als es bei verschiedenen Metallsalzen derselben Säure zu sein pflegt. Ebenso haben die Ni- und Co-Malate eine abnorm kleine Dissoziation, und scheinen polymerisiert zu sein, während Ni- und Co-Succinat normale Leitfähigkeit haben. Da auch in anderen Fällen Anwesenheit von OH die Polymerisation begünstigt, so könnte man schließen, daß in diesem Falle das OH ebenfalls die Polymerisation verursacht. Dem widerspricht aber das Verhalten der malonsauren und tartronsauren Salze. Obwohl auch in der Tartronsäure OH ist, sind die Differenzen zwischen den Leitfähigkeiten der Co- und Ni-Salze und den Mg-Salzen nicht anomal groß, wie es bei den Malaten und Tartraten der Fall ist. Verf. hat vor, den Einfluß der OH-Gruppen auf Nickel- und Kobaltsalze aus der Glutarsäurereihe weiter zu verfolgen.

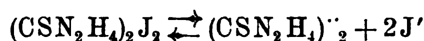
Hugh Marshall ermittelte die Dissoziation der Verbindung von Jod und Thioharnstoff.[3] Die Verbindung ist nach der Formel



$$(CSN_2H_4)_2J_2 \rightleftarrows 2CSN_2H_4 + J_2$$

1) Journ. amer. chem. Soc. **24**. 1012—1023.
2) Jahrb. **7**. 144.
3) Proc. of Roy. Soc. Edinb. **24**. III, 233—239; Centralbl. **1902**. II, 1100.

je nach der Temperatur, bei höherer mehr, dissoziiert. Erniedrigt man die Temperatur, so geht die Dissoziation wieder zurück; man kann den Vorgang an der Gelbfärbung der Lösung erkennen. Daneben tritt eine Dissoziation nach der Formel



$$(CSN_2H_4)_2J_2 \rightleftarrows (CSN_2H_4)_2^{\cdot\cdot} + 2J'$$

ein, und zwar um so mehr, je größer die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels ist. Demgemäß geht in stärkeren Lösungsmitteln die andere Dissoziation zurück.

Spezielle Leitfähigkeitsmessungen wässeriger Lösungen. — Die für exakte Leitfähigkeitsmessungen so überaus wichtige Frage nach der Leitfähigkeit und der besten Reinigungsmethode des Wassers ist von F. Kohlrausch in einer Arbeit Über Wasser in einigen Beziehungen zur Luft[1] neuerdings eingehend behandelt worden.

1. Reinigung von Wasser durch Ätzkalk. Durch die folgende einfache Anordnung wurde das Ausgangsleitvermögen $0{,}9 \cdot 10^{-6}$ einer beträchtlichen Menge destillierten Wassers auf $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ verkleinert. Auf den Hals eines großen Kolbens aus Jenaer Geräteglas (welches sich zum Aufbewahren besonders eignet), der das Wasser enthielt, wurde außen ein Ring von gelöschtem Kalk stark aufgetragen und dann ein auf der Flasche unten gut aufsitzender, über der Mündung jedoch Luft lassender Becher übergestülpt (Fig. 19). Um die Wirksamkeit dauerhafter zu machen, wurde dem Becher wohl ein zweiter Kalkring außen aufgepinselt und ein zweiter Becher darüber gestülpt. Der Kalk absorbiert die Kohlensäure aus der über dem Wasser stehenden Luft, und folglich gemäß dem Henrischen Absorptionsgesetze auch aus der Flüssigkeit. Selbst bei ruhigem Stehen wurde das genannte Leitvermögen $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ in einem Wasservorrat von mehreren Litern binnen wenigen Tagen erreicht, ein Erfolg, der mit so einfachen Mitteln kaum sonst erzielt worden sein wird.

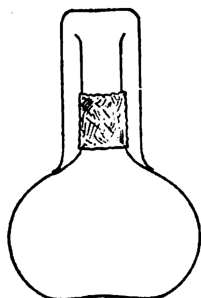


Fig. 19.

2. Weitere Reinigung des Wassers durch Platin. Das wie beschrieben mit Ätzkalk behandelte Wasser vermindert, in ein Widerstandsgefäß mit Platinelektroden gegossen, mit der Zeit von selbst sein Leitvermögen, z. B. in 30 Minuten von 0,50 auf 0,43.

Wirksamer noch wurde das Wasser durch einen sorgfältig von Kohlensäure befreiten Luftstrom gereinigt. Derselbe wurde durch das

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **42.** 193—201.

mit blanken Platinelektroden versehene Gefäß in einer gemessenen Menge geleitet und dabei wurde die Widerstandänderung verfolgt. Das Elektrodengefäß ist in Fig. 20 abgebildet. Es war aus Jenaer Thermometerglas XVI geblasen, weil dieses Glas unmittelbar ein dauerhaftes Durchschmelzen der Platinelektroden gestattet. Das Glas bewährte sich dem Wasser gegenüber als recht haltbar, steht freilich hinter einem guten „Geräteglas“ oder gar dem Borosilikat-Thermometerglas Nr. 59 zurück. Es wurde vor dem Gebrauch warm ausgewässert, eine Maßregel, die bei Glas 59 fast unnütz sein würde. Als Beispiel diene ein Wasser, welches in der Kalkflasche (Fig. 19) bereits auf $\varkappa \cdot 10^6 = 0{,}55$ gekommen war. Letzterer Umstand ist unwesentlich; er zeigte nur, daß man es mit einem Wasser zu tun hatte, welches wenig feste Teile gelöst enthielt. Ohne Zweifel würde das Wasser, im ursprünglichen Zustande ($\varkappa = 10^{-6}$ ungefähr) eingefüllt, denselben Endwert angenommen haben. Das Wasser erhielt nun, bei 18°, nach dem Durchtritt einer Luftmenge:

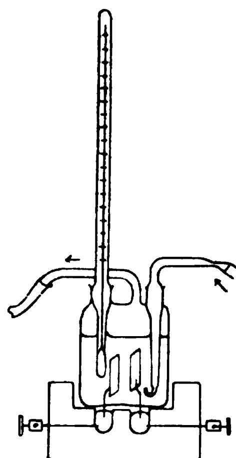


Fig. 20.

von	0	50	100	150	200	250	300	500	700	1000 ccm
$\varkappa \cdot 10^6 =$	0,55	0,50	0,44	0,40	0,37	0,345	0,325	2,295	0,285	0,28

von da an nicht merklich weiter (unter 0,28) sinkend. Wiederholung des Versuches gab dasselbe Resultat.

Die Ursache der Erscheinung könnte salpetrigsaures Ammonium sein, welches in Lösung hydrolytisch gespalten sein könnte und dessen Spaltungsprodukte durch den Luftstrom ausgetrieben werden könnten. Dagegen spricht aber das vollkommen normale Verhalten des Salzes in bezug auf seine Leitfähigkeit:

$m =$	0,007	0,028	0,112	0,45	1,82 $\frac{\text{g-Äquiv.}}{\text{Liter}}$
$\Lambda_{18} =$	119	114	106	97	80

Dies stimmt ungefähr mit dem bei solchen Salzen (z. B. bei Kaliumnitrat) gewöhnlichen Verlauf. Jedenfalls besteht hiernach in verdünnten Lösungen keine beträchtliche Hydrolyse. Es hielten sich ferner auch sehr verdünnte Lösungen des NH_4NO_2 in Berührung mit Platinelektroden tagelang merklich konstant. Dagegen ist es wahrscheinlich, daß, wenn sich Ammoniumkarbonat im Wasser befindet, unter der kohlensäurefreien Atmosphäre neben dem Ätzkalk

schließlich freies Ammoniak zurückgeblieben ist, welches der bei Elektrolyten mit H- oder OH-Ionen von Kohlrausch beobachteten Absorption durch Platin unterliegt, die bei Ammoniak zur (katalytischen) Zerstörung des Elektrolyten führt, und zwar wahrscheinlich durch Verbrennung mit dem stets vorhandenen Sauerstoff. Bei der ersten Versuchsart tritt die Zerstörung des Ammoniaks ein, wenn die vorher von Kohlensäure befreite Lösung mit dem Platin in Berührung tritt; bei den Luftstromversuchen vollziehen beide Prozesse sich miteinander. Der Vorgang verdient an sich wohl eine eingehendere Untersuchung von der chemischen Seite, da er zu den jetzt in den Vordergrund getretenen katalytischen Wirkungen des Platins auf H- und OH-Ionen gehört. Er muß aber auch bei feinen Messungen beachtet werden. Wasser, über dessen Leitvermögen in Berührung mit Platin man sicher sein will, muß schon vorher dauernd mit Platin in Berührung gestanden haben.

Aufbewahrung und Benutzung konstanten Wassers. Zu den trivialen Maßregeln gehört, daß man den Vorrat nicht im bewohnten Zimmer oder gar im chemischen Arbeitszimmer aufbewahrt, sowie, daß man auch verstöpselte Flaschen gegen Staub bedeckt. Ferner glätte man Glasstöpsel, welche oft mit rauher Oberfläche geliefert werden, durch sanftes Schleifen in dem zugehörigen Tubus mit etwas Wasser. Ein sauberes Umgießen wird durch Bepinseln des Ausgußrandes mit heißem Paraffin sehr erleichtert. Gießt man am offenen Fenster um und ist mit dem Ausatmen dabei sparsam und vorsichtig, so kann man bei größeren Mengen die Identität des Übergegossenen mit dem Vorrat annehmen. Für das Umfüllen kleinerer Mengen hat sich die folgende bequeme Heberflasche (Fig. 21) bewährt, die bei der Bestimmung sehr kleiner Löslichkeiten verwendet wurde. Der Heber schließt, um keinen Hahn drehen zu müssen, mittels eines Siphons ab; das Rohr ist so weit von der Flasche abgebogen, daß das Wasser durch Neigen zum Überlaufen gebracht und durch Zurückneigen wieder aus dem äußeren Heberschenkel entfernt werden kann. In dem Maße, wie das Wasser verbraucht wird, schiebt man den Heber tiefer durch den paraffinierten Kork nach unten. Der Luftzutritt zur Flasche wird durch

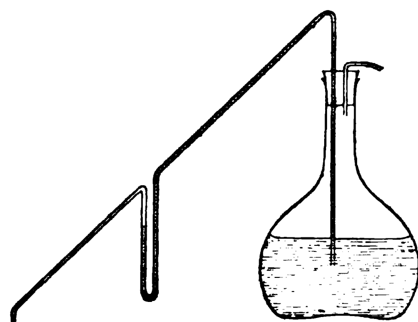


Fig. 21.

ein eng ausgezogenes Röhrchen eventuell mit Wattepfropf, oder wenn die Kohlensäure vermieden werden soll, mit einem vorgelegten U-Röhrchen mit Ätzkalistücken vermittelt. Wenn der Umfüllende durch einen Schlauch in eine entfernte Gegend ausatmete, gelang es wohl, wiederholte Füllungen eines 15 ccm fassenden Widerstandsfläschchens mit Schwankungen des Leitvermögens um nur $\pm 0{,}002 \cdot 10^{-6}$ zu erzielen. Über dem Wasser in der Flasche war dabei atmosphärische Luft. Da die obige Schwankung dem Übertritt der atmosphärischen Kohlensäure aus etwa 0,1 ccm Luft in 15 ccm Wasser entspricht, sind die beschriebenen Vorsichtsmaßregeln nicht übertrieben.

Wasser in Silber aufbewahrt. Etwa $^3/_4$ Liter Wasser hatten über ein Jahr verschlossen in einer Silberflasche gestanden. Das Leitvermögen betrug hinterher $2{,}8 \cdot 10^{-6}$, so daß eine irgend beträchtliche Menge eines Elektrolyten nicht in Lösung gegangen war. (Man wird hieraus schließen dürfen, daß auch bei dem Silbervoltameter die Bedenken gegen ein lange andauerndes Auswässern eines Niederschlages nicht begründet sind.) Wahrscheinlich geht etwas Silber als kohlensaures Silber in Lösung. Der ungewöhnlich große Temperaturkoeffizient des Leitvermögens (0,0275 um 18°) stützt diese Annahme. Auch stimmt das Leitvermögen selbst seiner Größenordnung nach mit der von Kremers für Ag_2CO_3 angegebenen Löslichkeit 30 mg / Liter.

Einflüsse der Elektroden. Platinierte Elektroden geben infolge ihres Absorptionsvermögens für Ionen, besonders aus nicht neutralen oder hydrolysierten Lösungen, wenn sie aus einem weniger guten Wasser in besseres versetzt oder auch nur zeitweilig aus dem letzteren an die Luft und wieder zurückgebracht worden, stets elektrolytische Stoffe ab. Man muß deshalb solche Elektroden sehr lange auswässern. Digerieren befördert schon bei 30° die Reinigung sehr stark. Elektroden, die ausschließlich für Wasser oder verdünnte Lösungen von großem Widerstande bestimmt sind, werden blank gelassen oder nur leicht platiniert. Es folgt aus diesen Vorgängen, daß ein genaues Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen im allgemeinen an die Benutzung nicht zu kleiner Mengen gebunden ist, und ferner daß, je reiner das Wasser, desto mehr sich die Schwierigkeiten, es konstant zu erhalten, häufen. Es werden Gefäße mit ganz dichten Verschlüssen nötig sein, wenn nicht die Anwendung eines reineren Wassers, als der atmosphärischen Berührung entspricht ($\varkappa \cdot 10^{-6} = 0{,}8$ im günstigsten Falle), mehr Gefahren als Vorteile bringen soll.

Wasser und atmosphärische Luft. Die Änderungen bei Berührung mit der freien Atmosphäre durch Witterungs-, Luft-

druck- usw. Verhältnisse waren so klein, daß man daraus keine Schlüsse ziehen kann. Luft jedoch, die einem Zimmer entnommen ist, hat großen Einfluß je nachdem eine Gasflamme brennt, die Fenster offen sind usw.

Über die Temperatur der größten Dichtigkeit und über die Leitfähigkeit einiger Lösungen von Baryumbromid und -jodid und von Calciumchlorid, -bromid und -jodid[1] von L. C. de Coppet und W. Muller. Verff. haben die Erniedrigung der Temperatur der größten Dichtigkeit, die für reines Wasser 3,982° ist, durch Zusatz von oben genannten Salzen untersucht und zum Vergleich die Leitfähigkeiten bei 18° und die Temperatur der größten Dichtigkeit t_0 gemessen.

Salz und dessen Molekulargewicht	Konzentration Mol/Liter	t_0 Temperatur des Dichtemaximums	Molekulare Erniedrigung der Temperatur des Maximums	Molekulare Leitfähigkeit bei 18° in Ohm−1 cm−1	Molekulare Leitfähigkeit bei der Temperatur t_0 in Ohm−1 cm−1
$BaBr_2$ (297,3)	0,0403	2,969°	25,14	186	127
	0,1631	−0,304	26,28	167	109
BaJ_2 (391,1)	0,0395	2,827	29,24	186	127
	0,0962	1,152	29,42	168	112
$CaCl_2$ (111,0)	0,0431	3,206	18,00	177	124
	0,0744	2,645	17,97	168	121 (4°)
	0,1500	1,234	18,31	158	105
$CaBr_2$ (200,0)	0,0406	3,157	20,12	184	125
	0,1268	1,324	20,93	169	112
CaJ_2 (293,8)	0,0384	2,980	26,09	191	132
	0,1166	0,872	26,63	174	115

Es lassen sich so ohne weiteres noch keine anderen Schlüsse ziehen, als daß die höhere Leitfähigkeit auch mit einer höheren Erniedrigung zusammenzutreffen scheint. Doch dürfte es interessant sein, die Versuche genauer zu verfolgen Die Leitfähigkeitsmessungen bei 18° leiden an Nichtübereinstimmung mit den Kohlrauschschen Tabellen, aus denen sich z. B. für 0,04 norm. $CaCl_2$ 190 statt 177 ergeben würde.

In einer eingehenden Untersuchung Beiträge zur Kenntnis des Ytterbiums[2], in der eine Reihe von Salzen dieses Metalls beschrieben und seine Stellung im periodischen System besprochen

1) Compt. rend. **134**. 1208—1209.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**. 129—163.

wird, veröffentlicht Astrid Cleve einige Leitfähigkeitsmessungen von Ytterbiumsulfat bei 18°:

$v =$	3,33	6,67	33,33	333,3	666,7	3333	16667
$\lambda =$	20,7	24,7	35,3	61,6	74	98	105

In verdünnten Lösungen tritt Hydrolyse ein.

Temperatur und Leitfähigkeit. — Über die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwertigen Elemente umfassendes Gesetz[1] von Friedrich Kohlrausch. Wie wir bereits mitteilten[2], hat F. Kohlrausch ein Gesetz für die Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten gefunden, wonach der Temperaturkoeffizient als Funktion der Beweglichkeit selbst erschien. Dem Gesetz schienen aber nur die positiven Ionen zu gehorchen, und Kohlrausch deutete damals schon darauf hin, daß das abweichende Verhalten der negativen Ionen wohl mehr der Mangelhaftigkeit der vorliegenden Messungen, als den Ionen selber zuzuschreiben sei. Er hat deshalb mit Steinwehr zusammen (siehe folgendes Referat) neue, sorgfältige Messungen angestellt, die Werte von Déguisne nach Angaben von letzterem über die Leitfähigkeit des von ihm benutzten Wassers korrigiert und nun gefunden, daß sich auch die negativen Ionen dem Gesetz anschließen. Dasselbe darf deswegen als ein Naturgesetz bezeichnet werden, welches, zunächst rein erfahrungsmäßig auftretend, voraussichtlich auch eine Aufhellung innerer Zusammenhänge als Frucht haben wird. Aus dem Gesetz folgt unter anderem, daß das Verhältnis der Ionenbeweglichkeit sich mit wachsender Temperatur der Eins nähert.

Das Gesetz erstreckt und beschränkt sich auf die einwertigen, aus nur einem Element bestehenden Ionen; die übrigen fügen sich ihm nicht. Sie weichen, soweit man aus dem hier noch unvollkommenen Material schließen kann, von den einwertigen Elementen gruppenweise nach der einen oder der anderen Seite ab (vgl. Fig. 22), wodurch das Interesse an der Gesetzmäßigkeit noch vermehrt wird.

Folgende Tabelle gibt für 18° die Ionenbeweglichkeiten im Wasser und ihre Temperaturkoeffizienten. Die letzteren sind in der Hauptsache nach den Beobachtungen an $^1/_{1000}$ normalen Lösungen aufgestellt. Von den zusammengesetzten einwertigen und den zweiwertigen Ionen

1) Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch., phys.-math. Kl. **26**. 572—580.
2) Jahrb. **8**. 156.

sind nur diejenigen aufgenommen, von denen die Temperaturkoeffizienten hinreichend sicher bekannt sind.

Ionenbeweglichkeiten l_{18} und deren Temperaturkoeffizienten $\alpha_{18} = \left(\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}\right)_{18}$.

	l_{18}	α_{18}		l_{18}	α_{18}
Li	33,44	0,0265	NH_4	64,4	0,0222
Na	43.55	244	$C_5H_9O_2$	25,7	244
F	46,64	238	$C_2H_3O_2$	35,0	238
Ag	54,02	229	JO_3	33,87	234
K	64,67	217	ClO_3	55,03	215
Cl	65,44	216	NO_3	61,78	205
Tl	66,00	215	OH	174	180
J	66,40	213	$^1/_2$ Zn	45,6	251
Br	67,63	215	$^1/_2$ Mg	46,0	256
Rb	67,6	214	$^1/_2$ Ba	56,3	238
Cs	68,2	212	$^1/_2$ Pb	61,5	243
H	318	153	$^1/_2$ SO_4	68,7	227
SCN	56,63	221	$^1/_2$ CO_3	70	270

Eine Übersicht der Resultate gibt Fig. 22. In dieser gruppieren sich alle einatomigen einwertigen Ionen nahe um einen Kurvenzug;

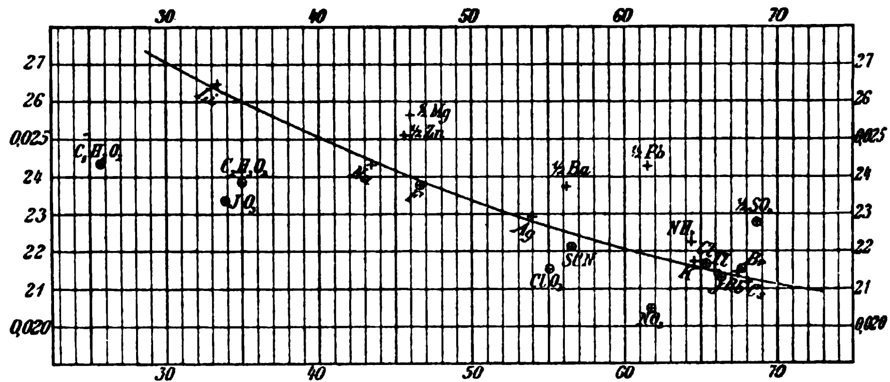


Fig. 22.

eine hindurchgelegte, nach dem Ausdruck $a = 0{,}03536 - 0{,}000329 \cdot l + 0{,}0_5 18 \cdot l^2$ berechnete Kurve gibt dem Auge einen Anhalt. Die wichtige Frage, ob die Abweichungen von dem ganz regelmäßigen Gange Versuchsfehlern entstammen oder ob die Beziehung der Temperaturkoeffizienten zur Beweglichkeit nur als eine Näherung gilt, läßt sich nicht entscheiden. Größer, als daß man sie auf die unvollkommene experimentelle Kenntnis zurückführen könnte, sind die Abweichungen nicht. — Der Wasserstoff läßt sich in eine quadratische

Interpolationsformel nicht mit einschließen. Ob man überhaupt ihn mit der Gruppe der übrigen einwertigen Elemente zusammenzuwerfen hat [die Formel $(\alpha - 0{,}0132)\ (l + 22) = 0{,}73$ leistet dies mit gutem Anschluß], oder ob H ebenso wie OH, beide durch die viel größere Beweglichkeit und ihre kleinen Temperaturkoeffizienten von allen übrigen Ionen durch eine weite Kluft unterschieden, besonderen Gesetzen folgen, läßt sich noch nicht beantworten. Die verschiedene Größenordnung könnte nämlich damit zusammenhängen, daß diese beiden Ionen zugleich Ionen des Lösungsmittels sind, und dieser Umstand könnte auch die übrigen Beziehungen beeinflussen. Die übrigen Ionen zeigen Beweglichkeiten und Temperaturkoeffizienten von derselben Größenordnung wie die einwertigen Elemente; sie liegen aber nicht in dem Kurvenzuge der letzteren. Ammonium und Rhodan bleiben in geringem Abstande, der aber größer sein wird als die möglichen Beobachtungsfehler; alle beobachteten einwertigen Radikale der Sauerstoffsäuren haben beträchtlich kleinere, die zweiwertigen Ionen haben beträchtlich größere Temperaturkoeffizienten als die einwertigen Elemente von gleicher Beweglichkeit.

Folgende Tabelle enthält beobachtete Temperaturkoeffizienten von Elektrolyten $\alpha_{18} = \left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{18}$ verdünnter Lösungen und die Fehler ber. — beob., welche hiergegen die Koeffizienten zeigen, die man aus der vorigen Tabelle berechnet. Die Übereinstimmung ist jetzt bei allen gut bekannten Werten fast vollkommen.

Beobachtete Temperaturkoeffizienten $\alpha_{18} = \left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{18}$

	α_{18}	Δ[1]		α_{18}	Δ
CsCl	0,0214	0	HCl	0,0165	− 1
RbCl	216	0	KBr	216	
KCl	217	0	KJ	215	
NaCl	227	0	KF	226	0
LiCl	233	0	NaF	240	+ 1
NH_4Cl	219		KSCN	219	
TlCl	216	− 1	$CsNO_3$	208	0
$BaCl_2$	226	0	$RbNO_3$	210	0
$MgCl_2$	233	0	KNO_3	211	0
$ZnCl_2$	232	− 1	$NaNO_3$	221	0

1) Δ ist die Differenz ber. — beob. in der vierten Dezimale. Die Ionen NH_4, Ag, Pb, Br, J, SCN, ClO_3, $C_5H_9O_2$, OH kommen je nur einmal vor, so daß Beobachtung und Rechnung hier von selbst stimmen.

	α_{18}	Δ		α_{18}	Δ
$LiNO_3$	0,0225	+1	$KC_2H_3O_2$	0,0224	+1
$TlNO_3$	209	+1	$NaC_2H_3O_2$	242	−1
$AgNO_3$	216		$NaC_5H_9O_2$	244	
BaN_2O_6	220	0	K_2SO_4	222	0
PbN_2O_6	224		Na_2SO_4	234	0
HNO_3	163	−2	Li_2SO_4	241	−1
$KClO_3$	216		$MgSO_4$	239	0
KJO_3	224	−2	$ZnSO_4$	235	+2
$NaJO_3$	240	−1	H_2SO_4	164	+2
$LiJO_3$	247	+2	KOH	190	

In der folgenden Tabelle stehen die Temperaturkoeffizienten der Hittorfschen Überführungszahlen. Zur Rechnung ist außer den Zahlen der ersten Tabelle die Hypothese herangezogen worden, daß auch bei den Ionen der Temperatureinfluß durch eine quadratische Formel dargestellt wird, deren Konstante des quadratischen Gliedes nach der früher gegebenen Regel[1] aus dem für 18° geltenden Koeffizienten abgeleitet wird. Die Fehler bleiben innerhalb der Unsicherheit der Beobachtungen.

Temperaturkoeffizienten der Überführzahl n des Anions.

	g-Äqu./Liter	Beobachter	Temp.-Grenzen	Mittl. Zunahme dn/dt beob.	ber.
KCl	0,084	Bein	10° bis 76°	+0,0001	0,0000
NaCl	0,012	„	11 „ 51	−0,0006	−0,0006
$BaCl_2$	0,012	„	10 „ 50	−0,0009	−0,0005
HCl	0,01	„	9 „ 50	+0,0008	+0,0009
$AgNO_3$	0,06	„	(18) „ 76	−0,0003	−0,0005
$AgNO_3$	0,025	Löb u. Nernst	0 „ 26	−0,0006	−0,0006

Was den Gang des Überführverhältnisses mit der Temperatur anlangt, so hat ein Ion von der Beweglichkeit l bei 18° und dem Temperaturkoeffizienten α bei einer um Θ höheren Temperatur die Beweglichkeit $l\,(1+\alpha\Theta)$. Bedeuten l', l'' und α', α'' diese Größen bei zwei Ionen, so nähert sich deren Geschwindigkeitsverhältnis also mit wachsender Temperatur der Eins, d. h. die Hittorfsche Zahl dem Werte 0,5, falls für $l' \gtrless l''$ auch $\alpha' \lesseqgtr \alpha''$ ist. Für die einwertigen Elemente gilt dieses nach dem vorigen stets. Dieser Satz ist aber nicht etwa dahin zu erweitern, daß der Unterschied der Beweglichkeiten verschwände; er wächst im Gegenteil mit steigender Temperatur,

1) Jahrb. S. 156.

weil in der genannten Gruppe für $l' > l''$ stets $\alpha' l' > \alpha'' l''$ ist. Es läßt sich schätzen, daß gleichen Temperatursprüngen ein ungefähr gleicher Zuwachs des Geschwindigkeitsunterschiedes entspricht.

Bei Elektrolyten mit anderen als einatomigen einwertigen Ionen liegen die Verhältnisse verschieden. $AgNO_3$ und $BaCl_2$ z. B. verhalten sich wie jene Gruppe; die Folgerung steht mit dem Vorzeichen des von Löb und Nernst und von Bein gefundenen Ganges in Übereinstimmung. Dagegen wird man unter anderem bei dem Jodat und Chlorat von Baryum oder Blei finden, daß steigende Temperatur das Überführungsverhältnis von der Eins weiter entfernt. Drittens kann auch zunächst eine Annäherung an die Gleichheit, mit weiter wachsender Temperatur aber ein Durchschreiten der Gleichheit erfolgen. Nach der Tabelle gilt dieses selten vorkommende Überholen der einen Beweglichkeit durch die andere z. B. für $Pb(NO_3)_2$, $LiJO_3$ und $AgClO_3$.

Man wird annehmen müssen, daß l und α bei den verschiedenen Ionen Funktionen einer dritten Größe sind, wodurch sie auch in funktionale Beziehung zueinander treten. Diese dritte Größe wird nun wahrscheinlich eine Eigenschaft des Lösungsmittels sein. Nach früheren Messungen ist der Bewegungswiderstand, den das Wasser den Ionen entgegensetzt, von derselben Größenordnung wie der Bewegungswiderstand, den die Wasserteilchen aufeinander ausüben. Ferner existieren eine Anzahl weitere Beziehungen zwischen diesen beiden Widerständen, z. B. hat die Temperatur auf beide ungefähr denselben Einfluß (0,0253 bei 18°) usw. Man würde diese Tatsachen mit der Annahme plausibel machen können, daß die Ionen im Wasser mit einer sie einhüllenden, je nach der Natur der Ionen verschiedenen Wassermenge wandern. Diese Wassermenge würde die Beweglichkeit der Ionen vorzugsweise bestimmen, und man würde bei dieser Annahme auch begreiflich finden, daß die Ionenbeweglichkeiten sich um gewisse Mittelzahlen, wie 34, 45, 55, 66, gruppieren. Freilich haben die bisherigen experimentellen Versuche eine, wenn überhaupt vorhandene, nur sehr geringe Hydratation erkennen lassen, doch ist wohl durch genauere Messungen eine Beantwortung der von Kohlrausch aufgeworfenen Hypothese am ehesten zu erhoffen.

Um für die eben besprochene Arbeit weiteres Material zu schaffen, wurden von F. Kohlrausch und H. Steinwehr weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung angestellt.[1] Als

1) Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. **26**. 581—587.

Fortsetzung zweier Mitteilungen[1], welche die Ionen K, Na, Li, Cl, NO_3 und JO_3 behandelten, wurden hier die Ionen Cs, Ag, Tl, J, Br, SCN, F und ClO_3 untersucht als Bestandteile der Salze CsCl, TlCl, KJ, KBr, KSCN, KF, NaF, TlF, $TlNO_3$, $AgNO_3$, $KClO_3$. Die Messungen wurden nach dem bekannten Verfahren vorgenommen. Einige dieser Salze zeigen ein von dem sonst bei den einwertigen Salzen beobachteten abweichendes Verhalten. Hierher gehören besonders die Thalliumverbindungen, von denen das Chlorid wie das Fluorid unerwartete Erscheinungen darbieten, die in älteren Bestimmungen von Franke[2] bei dem engeren Intervall und vielleicht wegen der geringeren Genauigkeit nicht hervortreten.

Chlorthallium (TlCl, des einwertigen Thalliums) unterscheidet sich in Lösungen größerer Konzentration wesentlich von den Chloriden der Alkalimetalle. In großer Verdünnung befolgt es, im Anfange auch mit zunehmender Konzentration, einen ähnlichen Gang wie die Alkalichloride. Aber schon von 0,001 normaler Konzentration an schlägt das Äquivalentleitvermögen Λ einen beschleunigt abnehmenden Gang ein. Man wird dieses, unter den einwertigen Salzen einzig dastehende Verhalten in Zusammenhang bringen mit der Fähigkeit des Thalliums, mehrwertig aufzutreten. Wahrscheinlich werden mit wachsender Konzentration komplexe Ionen gebildet. Die Löslichkeit des TlCl ist wenig größer als 0,01 normal. Das Bromid und Jodid sind noch weniger löslich.

Fluorthallium zeigte in großer Konzentration nichts von einem ungewöhnlichen Gange; dieser unterscheidet sich von anderen 1×1-wertigen Elektrolyten nicht mehr als diese untereinander, TlF scheint also keine Komplexe zu bilden. In verdünnter Lösung übersteigt jedoch sein Leitvermögen erheblich den Betrag, welcher nach dem gewöhnlichen Verhalten der Salze zu erwarten wäre, und von $^1/_{800}$ normal abwärts sogar die Zahl, welche der vollständig eingetretenen Dissoziation in $Tl^{\cdot}$ und F' entspricht. Wahrscheinlich ist Hydrolyse vorhanden, was wohl mit der Fähigkeit des Thalliums, mehrwertig aufzutreten, zusammenhängt. Gegen Indikatoren verhält es sich neutral.

Silbernitrat zeigte in den verdünntesten Lösungen zwischen platinierten Elektroden ein zeitliches Anwachsen der Leitfähigkeit[3], und zwar auch bei Ausschluß von Tageslicht. Diese Zeithydrolyse

1) F. Kohlrausch und M. E. Maltby, Jahrb. 7. 135; F. Kohlrausch, ib.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **16**. 467 (1895).

3) Das Leitvermögen einer 0,0001 normalen Lösung, die in einem kleinen Gefäß mit platinierten Elektroden hergestellt wurde, wuchs, auch im Dunkeln, mit der Zeit um etwa 18%.

macht sich auch in dem etwas zu hoch beobachteten Λ der verdünntesten Lösungen (Tabelle S. 194) bemerklich, obwohl Verff., da die Veränderlichkeit sofort bemerkt worden war, die Beobachtung beschleunigten und die kleine Flüssigkeitsmenge zwischen den Elektroden vor jeder Widerstandsmessung durch Rühren der ein halbes Liter betragenden Lösung erneuerten. Der Vorgang gehört zweifellos zur Gruppe der Hydrolysen, welche durch fein verteiltes Platin beschleunigt werden. Denn hundertelnormale Lösungen von Silbernitrat, die wochenlang in Glasflaschen, sei es dunkel oder bei Tageslicht, gestanden hatten, zeigten keine merkliche Änderung ihres Leitvermögens.

Wie früher wurde auf das zur Konzentration m bei 18° beobachtete Äquivalentleitvermögen Λ die Formel angewandt[1]

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^p} = c \cdot m^{\frac{1}{2}}$$

wo c, p und Λ_0 (= Leitfähigkeit bei der Konzentration Null) zu bestimmende Konstanten sind. Besonders die Aufstellung des Äquivalentleitvermögens Λ_0 in unendlicher Verdünnung bildet den Zweck der Rechnung. Diese Konstanten und außerdem die für die Übersicht bequemen Größen[2]

$$A = c\Lambda_0^p \text{ und } B = c\Lambda_0^{p-1}$$

sind in der folgenden Tabelle (S. 194) gegeben, die außerdem die bleibenden Fehler von Λ als (beob. — ber.) enthält, die im allgemeinen sehr klein sind.

Die Formel zeigt sich, wie früher, überall mindestens bis zum zehntelnormalen Gehalte brauchbar. Auch TlCl ist nach ihr berechnet worden, um sein Λ_0 in willkürfreier Weise abzuleiten. In diesem einzigen Falle wird der Exponent p negativ. Die Übereinstimmung läßt aber auch hier nichts zu wünschen. Die Kurve für TlF zeigt, wie oben hervorgehoben wurde, in großer Verdünnung wegen der Hydrolyse einen ganz anderen Charakter. Um so beachtenswerter erscheint, daß die späteren Teile, von $m = 0{,}02$ an, der Formel sich gut fügen, und zwar mit $\Lambda_0 = 112{,}4$, während 112,6 der als Tl + F abgeleitete Wert ist. Man leitet also aus den späteren Teilen der Kurve nahe das richtige Λ_0 ab. Die Zerlegung der für die Salze geltenden Λ_0 in die Ionenbeweglichkeit l' und l'' bei 18° geschieht,

1) Kohlrausch, Jahrb. 7. 138.

2) Der Dissoziationsgrad α in gebräuchlicher Auffassung wird dann durch $\frac{1-\alpha}{\alpha^p} = Bm^{\frac{1}{2}}$ bestimmt.

$\frac{m \text{ g-Äqu.}}{\text{Liter}}$	KBr	KJ	KSCN	$KClO_3$	KF	NaF
0,0001	131,15 —16	129,76 —32	120,22 —18	118,63 —15	110,47 —07	89,35 —05
0,0002	130,86 —08	129,50 —22	120,02 —04	118,35 —07	110,22 +01	89,06 —03
0,0005	130,15 —05	128,97 —05	119,38 ±	117,68 —03	109,57 ±	88,49 —01
0,001	129,38 —01	128,25 +01	118,64 ±	116,92 +01	108,89 +01	87,86 +01
0,002	128,32 +01	127,21 +01	117,65 +01	115,84 +01	107,91 —02	86,99 +04
0,005	126,40 +06	125,33 +02	115,81 ±	113,84 +06	106,16 +02	85,27 +02
0,01	124,40 +04	123,44 +01	113,95 —01	111,64 +02	104,28 —01	83,48 +0,2
0,02	121,87 —02	121,10 —01	111,59 —03	108,81 ±	101,87 —03	81,1 ±
0,05	117,78 —02	117,26 —06	107,74 +02	103,74 —16	97,73 —08	77,03 —0,1
0,1	114,22 +11	113,98 +05	104,28 +12	99,19 —01	94,02 +10	73,14 +01
0,2	110,40 +45			93,73 +07		68,0 —5
0,5	105,37	106,2	95,69	85,28 +11	82,6	60,0
1		103,60	91,61		76,00	51,9
Λ_0 =	132,30	131,1	121,30	119,70	111,35	90,15
p =	3,725	4,30	3,38	1,86	2,36	1,64
$1000 \cdot c$ =	0,001250	0,0000779	0,008207	12,54	1,219	47,19
A =	99,97	99,07	90,72	91,93	82,41	75,85
B =	0,7556	0,7558	0,7479	0,7682	0,7402	0,8415

$\frac{m \text{ g-Äqu.}}{\text{Liter}}$	TlF	TlCl	$TlNO_3$	$AgNO_3$	CsCl	RbCl
0,0001	114,38	130,33 —11	126,63 —15	115,01 +07	132,3 —3	132,3 +2
0,0002	114,64	130,00 —03	126,30 —08	114,56 —03	132,0 —2	
0,0005	114,45	129,18 —01	125,61 +02	113,88 —01	131,38 —09	
0,001	113,25	128,23 +03	124,70 —01	113,14 +01	130,68 +03	130,3 ±
0,002	111,29	126,81 +03	123,48 ±	112,07 +01	129,52 +01	
0,005	108,18	123,73 —07	121,11 +03	110,03 +01	127,47 +05	
0,01	105,44 +55	120,21 +05	118,38 —06	107,80 —01	125,20 —05	125,3 ±
0,02	102,22 +03					
0,05	97,38 —02		107,93 —15	99,50 —03		
0,1	92,61 —15		101,19 +13	94,33 +11	113,55 +14	113,9 ±
0,2						
0,5	78,78 +17			77,5		
1	71,54			67,6		101,9
Λ_0 =	112,5	131,47	127,75	115,80	133,6	133,0
p =	1,60	—1,42	0,616	1,17	2,70	2,60
$1000 \cdot c$ =	44,44	101600000	4916	334,4	0,1810	0,2705
A =	85,04	99,57	97,53	86,86	99,4	90,0
B =	0,7735	0,7572	0,9611	0,7501	0,744	0,677

da in jedem Salz ein Ion von schon früher aufgestellter Beweglichkeit vorkommt, einfach aus der Beziehung $l' + l'' = \Lambda_0$. Nur an zweien von den neuen Ionen, Tl und F, läßt sich die Unabhängigkeit der Beweglichkeiten prüfen, da die übrigen Ionen je nur einmal vorkommen. Man findet aus TlCl und $TlNO_3$ für Tl im Mittel 66,0 ± 0,03, aus KF und NaF für F im Mittel 46,64 ± 0,04. Die übrigen Werte erhält man einfach aus den neuen Λ_0 durch Abziehen der früher aufgestellten Beweglichkeiten für Cl oder NO_3 oder K. Wenn die früheren Zahlen eingereiht werden, so sind die Beweglichkeiten im Wasser bei 18° für die je acht positiven und negativen einwertigen Ionen:

Li	Na	K	Rb	Cs	NH_4	Tl	Ag
33,44	43,55	64,67	67,6	68,2	64,4	66,00	54,02
F	Cl	Br	J	SCN	NO_3	ClO_3	JO_3
46,64	65,44	67,63	66,40	56,63	61,78	55,03	33,87.

In den beiden Triaden K, Rb, Cs und Cl, Br, J treten bekanntlich nur kleine Unterschiede auf. Um deren Vorzeichen sicherzustellen, wurde auf Reinheit der Salze hier besonderes Gewicht gelegt. Innerhalb der drei Metallionen steigt die Beweglichkeit ein wenig mit dem Atomgewicht; Cs hat überhaupt unter allen einwertigen Ionen (außer H und OH) die größte Beweglichkeit. Unter den Halogenen aber zeigt das Brom, also das in der Mitte stehende Element, den größten Wert. Beide Tatsachen stimmen mit den von Ostwald sowie von Bredig und Boltwood bei 25° erhaltenen Resultaten überein.

Aus den älteren Bestimmungen bei 25° hauptsächlich von Ostwald und von Walden, Bredig und Franke lassen sich die Beweglichkeiten anderer negativer einwertiger Ionen im Wasser bei 18° ableiten, was jetzt, wo man über die Temperaturkoeffizienten nach Analogie einigermaßen urteilen kann, etwas sicherer geschieht als bei dem früheren Versuch. Es ergibt sich:

BrO_3	ClO_4	JO_4	MnO_4	CHO_2
46,2	64,7	47,7	53,4	46,7
$C_2H_3O_2$	$C_3H_5O_2$	$C_4H_7O_2$	$C_5H_9O_2$	$C_6H_{11}O_2$
35,0	31,0	27,6	25,7	24,3

Wie Kohlrausch im vorigen Jahre aus den Messungen von Desquine schloß[1], scheinen die Leitfähigkeiten aller in Wasser

1) Jahrb. 8. 158.

gelöster Elektrolyte dem Wert Null bei —39° zuzustreben. J. Kunz hat in einer Untersuchung Über die Leitfähigkeit der Lösungen bei tiefen Temperaturen[1] versucht, diesen Schluß zu bestätigen. Seine Zahlen für das spezifische Leitvermögen sind in g-cm-sec.-Einheiten (soll wohl heißen $\Omega^{-1}cm^{-1}$) folgende:

Schwefelsäure

19%	$t = 0$	—5,7	—10,7	—15,2	—18,4	
	$10^3 \cdot \varkappa = 519$	478	370	266*	194*	
32,66%	$t = 0$	—9,4	—14,2	—19,8	—34,1	—44,6
	$10^3 \cdot \varkappa = 500$	398	342	301	168	66,0**
42,05%	$t = 0$	—10,9	—20,5	—28,3	—59,5	—74,3
	$10^3 \cdot \varkappa = 447$	335	261	203	28,0	4,7
50,86%	$t = 0$	—10,5	—20,6	—28,6	—49,1	—66,1 **
	$10^3 \cdot \varkappa = 357$	270	194	140	39,2	4,6
60,90%	$t = 0°$	—10,5	—20,3	—33,4	—51,9	—69,9
	$10^3 \cdot \varkappa = 232$	171	124	71,8	19,4	1,31
63,76%	$t = 0$	—10,2	—20,2	—28,6	—56,1	—65,9
	$10^3 \cdot \varkappa = 193$	143	102	71,9	5,87	0,66

Aus den Zahlen (* bedeutet, daß die Lösung gefroren war, ** daß sie gleich nach der Messung gefror, also überkältet war) geht hervor, daß die Kurven nicht bei —39°, sondern erst beim absoluten Nullpunkt den Nullwert der Leitfähigkeit erreichen. Die Schlußfolgerung, die Kohlrausch aus den Messungen Désguines gezogen hat, daß nämlich das Zusammenlaufen auf einen Punkt darauf hinweist, daß der Temperaturkoeffizient dem allen Lösungen gemeinsamen Wasser zur Last zu legen ist, bleibt also richtig, wie Verf. hervorhebt. Ref. hat dazu zu bemerken, daß ihm erstens die Zahlen teilweise nicht richtig scheinen, nämlich die ganz enorm große Leitfähigkeit der gefrorenen Lösungen, und daß er es zweitens nicht für richtig hält, so konzentrierte Lösungen mit in die Betrachtungen von Kohlrausch einzubeziehen, weil man bei ihnen nicht weiß, was eigentlich Gelöstes oder Lösungsmittel ist, ob das Wasser oder das Schwefelsäurehydrat. Da Kohlrausch das Nullwerden der Leitfähigkeit bei —39° mit dem Nullwerden der Beweglichkeit des Wassers bei derselben Temperatur erklärt, so kann dies nur für Lösungen gelten, bei denen das Wasser, welches in den Lösungen seine Eigenschaften geltend machen soll, im Überschuß vorhanden ist.

W. R. Bonsfield und T. Martin Lowry knüpfen in einer Arbeit, Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit wässe-

1) Comp. rend. **135**. 788—790.

riger Lösungen[1] ebenfalls an die Folgerung von Kohlrausch an (s. voriges Referat und voriges Jahrbuch[2]), daß die Leitvermögen verdünnter Lösungen nach —39° zu alle dem Werte Null zustreben. Der Temperatureinfluß setzt sich bekanntlich aus dem negativen Temperaturkoeffizienten der Dissoziation (wahrscheinlich der Dissoziationskraft des Lösungsmittels) und dem positiven der Beweglichkeit zusammen. Ist der erstere größer, so muß mit wachsender Temperatur das Leitvermögen ein Maximum haben, wie es bekanntlich an vielen Elektrolyten beobachtet ist. Rechts und links vom Maximum verläuft die Kurve konkav gegen die Temperaturaxe. Nun ist es nicht wahrscheinlich, daß die Viskosität des Wassers bei einer gewissen Temperatur plötzlich unendlich wird, sondern sie wird sich wahrscheinlich ganz allmählich dem Nullwert nähern; dann ist es auch nicht wahrscheinlich, daß die Kurve die Temperaturaxe in einem meßbaren Winkel schneidet, sondern sie wird sich ihr asymptotisch nähern. Ist das der Fall, so muß die Kurve bei tiefen Temperaturen konvex gegen die Temperaturaxe verlaufen, und bei irgend einer Temperatur einen Wendepunkt aufweisen, der eigentlich bei den vielen Messungen nicht hätte entgehen können. Verff. glauben deshalb und auf Grund von Beobachtungen über die Leitfähigkeit des Glases bei tiefen Temperaturen, daß man aus den bisher vorliegenden Messungen keine Schlüsse auf die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen unter 2° ziehen darf. Oberhalb des Maximums sinkt die Kurve bis zum kritischen Punkt ebenfalls auf die Leitfähigkeit Null, hat wahrscheinlich auch in diesem Teil einen Wendepunkt. — Aus den Messungen von Thorpe und Roger über die Änderung der Zähigkeit des Wassers mit der Temperatur läßt sich eine Temperaturformel der Zähigkeit ableiten, deren Form ganz und deren Koeffizienten ziemlich mit der Temperaturformel der Leitfähigkeit übereinstimmen, was als eine bemerkenswerte Stütze für den von Kohlrausch betonten Zusammenhang zwischen Leitvermögen und innere Reibung anzusehen ist. Verff. geben eine eingehende Übersicht über die einschlägige Literatur.

Thomas R. Lyle und Richard Hosking (Die Temperaturkoeffizienten der molekularen Leitfähigkeiten und der Zähigkeiten von Chlornatriumlösungen[3]) bestimmten Zähigkeit und Leitfähigkeit von 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0 normalen NaCl-

1) Proc. Roy. Soc. **71**. 42—54.
2) Jahrb. **8**. 158.
3) Phil. Mag. (6) **3**. 487—498.

Lösungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 100°. Ferner wurden die Dichten bestimmt, und die Werte für solche Lösungen umgerechnet, die bei den Versuchstemperaturen (also mit Elimination der Volumänderung durch die Temperaturänderung) genau 0,1, 0,2 .... 4,0 Mol im Liter enthalten. Für die Fluidität gilt die Formel:

$$F = \lambda(10{,}74 - c),$$

worin c die Konzentration und λ nur von der Temperatur abhängig ist. Fluidität und Molekularleitfähigkeit Λ stehen durch die Gleichung

$$\frac{\Lambda}{F} = \mu(1 - 0{,}00174\, t)$$

in Beziehung, worin t die Temperatur ist, und μ folgende Werte hat:

Mol/Liter	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
μ	1,177	1,048	0,982	0,906	0,869	0,827	0,826	0,825.

Der Dissoziationsgrad nimmt mit der Temperatur ab und ist

bei 0°	0,897	0,830	0,763	0,723	0,640	0,565	0,493
„ 100°	0,893	0,824	0,723	0,650	0,560	0,482	0,414.

Leitfähigkeit von Gemischen. — Hans Wolf sucht in einer Arbeit Zur Kenntnis der Leitfähigkeit von Lösungen gemischter Elektrolyte[1] die Ursachen, die der Nichtadditivität der Leitfähigkeiten gemischter Elektrolyte zugrunde liegen, einzeln quantitativ zu beschreiben. Drei Momente beeinflussen die Leitfähigkeit der Mischungen von ungleichionigen Salzen: 1. wird die Ionenbeweglichkeit eine andere, weil die Fluidität des Lösungsmittels sich durch die Auflösung ändert. 2. wird der Dissoziationsgrad ein anderer, weil durch die Auflösung eines Salzes sich das Lösungsmittel ändert. Setzt man z. B. zu einer KCl-Wasserlösung Essigsäure, so wird der Dissoziationsgrad ein anderer, weil das durch die Essigsäure ersetzte Wasser eine viel höhere dissoziierende Kraft hat als die Essigsäure. 3. kommt für die Leitfähigkeit des Gemisches der isohydrische Einfluß in Betracht; werden zwei Elektrolyte ohne gemeinsames Ion zusammen in Lösung gebracht, dann bilden sich zwei neue Körper, so daß in der neuen Lösung dann vier Elektrolyte mit gemeinsamen Ionen vorhanden sind; damit ist die Bedingung einer isohydrischen Beeinflussung der Dissoziation gegeben. Der isohydrische Einfluß läßt sich in Gemischen guter Leiter nicht in Rechnung ziehen, da deren Dissoziationsgesetz noch unbekannt

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 117—119; Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 222—255.

ist; dagegen läßt er sich annähernd berechnen in Mischungen organischer Säuren mit einem Salz derselben oder einer anderen organischen Säure, weil diese Säuren dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Die ursprüngliche Konzentration des Salzes NaAc sei c_1, die der Säure HAc′ c_2, die Dissoziationskonstanten von HAc und HAc′ k, bezw. k'; es ergibt sich dann für das Gleichgewicht in der Mischung die gemeinsame Konzentration c_0 des neugebildeten Salzes NaAc′ und der neugebildeten Säure HAc aus den Dissoziationsgleichungen der beiden Säuren

$$c_0 = \frac{k'}{2(k'-k)}\left(c_1 + c_2 - \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + \left(4\frac{k}{k'} - 2\right)c_1 \cdot c_2}\right).$$

Mit Hilfe des so berechneten Wertes von c_0 lassen sich auch die Konzentrationen des noch vorhandenen NaAc und HAc′ berechnen.

Verf. untersuchte eine große Anzahl von Mischungen, die aus einem Alkalisalz und einer schwachen Säure bestanden. Das Salz wurde in sehr geringen Konzentrationen (nicht über 0,03 n.), die Säure in wechselnden Konzentrationen angewendet. Benutzt man das Salz einer starken Säure, z. B. KCl und fügt dazu eine schwache Säure, z. B. Essigsäure, so bildet sich fast kein CH_3COONa, der isohydrische Einfluß ist zu vernachlässigen. Geht man mit der Essigsäurekonzentration nicht zu weit, bis höchstens 2 n., so ändert sich auch die dissoziierende Kraft des Wassers dadurch nicht sehr, so daß hier der Leitfähigkeitsrückgang des KCl durch die Zufügung der Essigsäure nur auf die Änderung der Viskosität zu schieben ist. Die Versuche mit Essigsäure und NaCl oder KCl oder NaBr ergaben, daß die Viskosität um etwa 8,5 % pro Mol hinzugesetzter Essigsäure steigt (die Zahlen bewegen sich zwischen 8,0 und 8,6). Mit steigender Salzkonzentration (bis 0,5 n.) wächst die Zahl etwas (bis zu 10). Diese die Viskosität erhöhende Wirkung der Essigsäure macht sich natürlich auch in reinen Essigsäurelösungen geltend. Wahrscheinlich ist, worauf R. Abegg[1] aufmerksam macht, dies ein Grund, warum die Dissoziationskonstante der Essigsäure bei höheren Konzentrationen nicht mehr konstant bleibt:

Konz. der Essigsäure =	0,05	0,167	0,838	1,688	2,547
10^5·konst. =	1,66	1,67	1,45	1,12	0,83

Korrigiert man nämlich die Leitfähigkeitswerte für die erhöhte Ionenreibung seitens der Essigsäure, indem man sie mit dem Faktor

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 118.

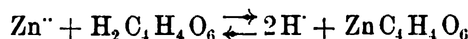
$(1 + 0{,}085 \cdot c)$ multipliziert, so erhält man folgende Werte:

Konz. der Essigsäure =	0,05	0,167	0,838	0,688	2,547
$\text{konst.}_{\text{korr.}}$ =	1,68	1,72	1,68	1,47	1,24

Man sieht also, daß in der Tat die Dissoziationsisotherme in einem erheblich größeren Intervall konstant bleibt. Aus den von Reiher[1] gemessenen inneren Reibungskoeffizienten von Essigsäurelösungen berechnet sich in guter Übereinstimmung mit obiger Zahl eine durchschnittliche molare Leitfähigkeitsabnahme von 8,2 %.

Ähnlich wie KCl + Essigsäure verhalten sich die Mischungen von KCl + Weinsäure (molare Erniedrigung ca. 10 %), KCl + Propionsäure (12,5 %), NaCl + Buttersäure (21 %). Nimmt man dagegen statt des Halogenalkalis das Alkalisalz einer organischen Säure, so tritt der isohydrische Einfluß sehr merklich zutage; dasselbe ist der Fall, wenn man als Säure eine stärkere Säure benutzt, wie z. B. Chloressigsäure. Dort, wo sich derselbe nach der Formel auf S. 199 berechnen läßt, erhält man, wenn man seinen Einfluß rechnerisch in Abzug bringt, wieder annähernd dieselben Werte, wie sie mit Halogenalkalien und schwachen Säuren gefunden wurden.

Die Leitfähigkeit des Zinksulfats wird durch Alkohol und Essigsäure um etwa 22 % pro Mol Alkohol resp. Essigsäure erniedrigt, durch Weinsäure nur um ca. 7 %; letzteres liegt vermutlich daran, daß gemäß der Gleichung



$$Zn^{\cdot\cdot} + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + ZnC_4H_4O_6$$

gut leitende Wasserstoffionen entstehen, die den erniedrigenden Einfluß der anderen Momente zum Teil wieder aufheben.

Br. Sabat (Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten[2]) hat die Formel von Barmwater[3], die die Leitfähigkeit von Gemischen aus den Einzelleitfähigkeiten und dem van't Hoffschen Verdünnungsgesetz zu berechnen gestatten soll, experimentell an Gemischen von $HCl + HNO_3$, $HCl + H_2SO_4$, $HNO_3 + H_2SO_4$ und $HCl + HNO_3 + H_2SO_4$ nachgeprüft, und überall Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten gefunden, die bis zu 2,6 % der beobachteten Werte betrugen.

Verschiedene Lösungsmittel. — Bestimmungen der Leitfähigkeiten und Dielektrizitätskonstanten von Lösungs-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**. 757 (1888).
2) Ib. **41**. 224—231.
3) Jahrb. **6**. 56.

mitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt, die sich auf SO_2, Lösungen von KCl, KBr und RbJ in SO_2, auf $(C_2H_5)_2O$ mit seiner HCl-Lösung und auf CH_3CH_2Cl mit seiner $HgCl_2$-Lösung beziehen, sind von Paul Eversheim[1] in einem eingeschmolzenen Kondensator von großer Kapazität, wie ihn Fig. 23 zeigt, ausgeführt. Die Dielektrizitätskonstanten nehmen bei allen drei Lösungsmitteln ziemlich gradlinig mit wachsender Temperatur ab, machen kurz vor ihrem kritischen Punkt einen Sprung, um sich weiter nicht mehr zu ändern. Fig. 24 zeigt den Verlauf. Die Leitfähigkeiten der Lösungen nehmen zuerst mit wachsender Temperatur schnell zu, durchlaufen ein Maximum, das bei RbJ in SO_2 bei etwa 0^0 liegt, um dann wieder abzunehmen. Im allgemeinen werden sie schon vor dem absoluten Siedepunkt unmeßbar klein. — Die Mossotti-Clausiussche Formel erweist sich als eine von der Temperatur abhängige Größe.

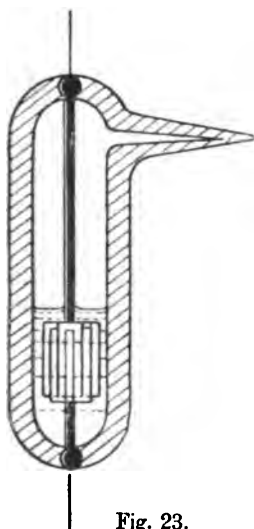


Fig. 23.

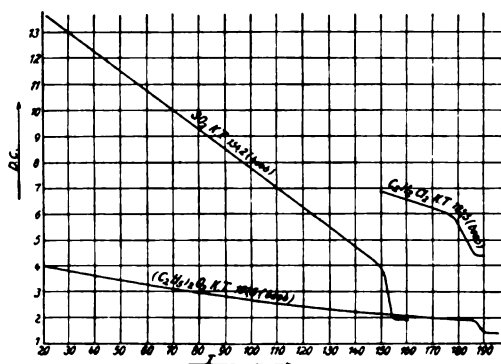


Fig. 24.

Da die Versuche, die Dissoziationskraft von Lösungsmitteln mit sonstigen physikalischen Eigenschaften derselben in quantitative Beziehung zu bringen, bisher fehl geschlagen haben, so versuchten G. Carrara und M. G. Levi in einer sorgfältigen Arbeit Über die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser und anderen Lösungsmitteln und den Einfluß der Überschmelzung und des Dichtemaximums[2] zu

1) Dissert. Bonn; Ann. d. Phys. (4) 8. 539—567.

2) Gaz. chim ital. 32. (2) 36—53.

ermitteln, ob der Temperatureinfluß auf die Leitfähigkeit mit den physikalischen Konstanten der Lösungsmittel parallel geht. Ihre Erfahrungen stellen sie in folgender Tabelle zusammen. In ihr bedeutet $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der sorgfältigst gereinigten Lösungsmittel, $\varkappa_0$ die Leitfähigkeit einer Jodkaliumlösung in dem betr. Lösungsmittel bei der Verdünnung v (Liter/Mol), c_0 der Temperaturkoeffizient bei 0°, c_{18} der bei 18°. *DC* ist die Dielektrizitätskonstante, a der Assoziationsfaktor, w die latente Verdampfungswärme, V die Viskosität des Lösungsmittels. Es ist

$$c_0 = \frac{1}{\varkappa_0}\left(\frac{d\varkappa_0}{dt}\right) \text{ und } c_{18} = \frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa_0}{dt}\right).$$

Die Werte für $\varkappa_0$ sind relativ.

	$\varkappa$ bei 25°	v	$\varkappa_0$	c_0	c_{18}	*DC*	a	w	V
Wasser	—	195,7	0,002267	0,0320	0,0208	81,12	3,7	536,2	0,0089
Ameisensäure KJ	$0{,}1705 \cdot 10^{-4}$	200	0,001800	0,0245	0,0173	57,0	3,6	103,7	0,0162
„ KCl	$0{,}1705 \cdot 10^{-4}$	100	0,002510	0,0270	0,0180	57,0	3,6	103,7	0,0162
Methylalkohol .	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	197,6	0,001468	0,0168	0,0129	32,5	3,4	267,0	0,0055
Äthylalkohol . .	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	200	0,000845	0,0225	0,0164	26,8	2,7	205,1	0,0110
Aceton	$0{,}6 \cdot 10^{-6}$	160	0,005173	0,0090	0,0079	20,7	1,09	125,3	0,0020
Pyridin	$0{,}96 \cdot 10^{-6}$	200	0,00090	0,0170	0,0094	20,0	0,93	101,4	—

Es besteht also ein Parallelismus zwischen Temperaturkoeffizient und Dielektrizitätskonstante, aber derselbe ist ebensowenig ohne Ausnahme wie der zwischen *DC* und dissoziierender Kraft. Bei organischen Lösungsmitteln verlaufen die Kurven im Gegensatz zu den wässerigen Lösungen, die beim Dichtemaximum Schwankungen aufweisen, vollkommen regelmäßig, z. B. bei KJ und KCl in HCOOH, bei KJ in CH_3OH, C_2H_5OH, C_2H_6CO, C_5H_5N. Die Schwankungen beim Dichtemaximum finden sich in den wässerigen Lösungen von KCl, KJ, CdJ_2, $NaNO_3$, CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$. Überkältet man Lösungen, so bekommt man, wie zu erwarten, weder in wässerigen Lösungen an dem normalen Schmelzpunkt Unregelmäßigkeiten der Kurven, noch auch bei Ameisensäure bis zu 7° unter den Schmelzpunkt herab.

Zu seiner interessanten Arbeit über anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel, über die wir im vorletzten Jahrbuch berichteten[1], hat P. Walden einige Ergänzungen gegeben[2], und zwar

1) Jahrb. 7. 104.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 29. 371—395.

wurden die Stoffe Arsentribromid $AsBr_3$, Chlorschwefelsäure $O_2S<^{OH}_{Cl}$, Schwefelsäure $O_2S<^{OH}_{OH}$ und Schwefelsäuredimethyester $O_2S<^{OCH_3}_{OCH_3}$ in bezug auf ihre Eigenschaften als Lösungsmittel untersucht.

Arsentribromid. Durch kryoskopische Messungen von Lösungen von Naphthalin, Triphenylmethan, Stilben, Anthracen und Arsentrijodid in dem $AsBr_3$ ergab sich seine molekulare Gefrierpunktserniedrigung zu 189, während Tolloczko 206, Bassani und Garelli 194,2 gefunden hatten. Schwerlöslich in $AsBr_3$ sind KBr, $N(CH_3)_4Br$, NH_4CNS, $FeCl_3$ und $AlCl_3$, leichtlöslich HgJ_2, AsJ_3, $SbCl_3$, SbJ_3, $POBr_3$, $SnBr_4$, SnJ_4 sowie organische Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester usw. Fast unlöslich sind $CoBr_2$, CoJ_2, MnJ_2, CdJ_2, RbJ, $RbJCl_4$. Die Eigenleitfähigkeit des $AsBr_3$ beträgt $1{,}53 \times 10^{-6}$.

Bei Gefrierpunktsmessungen mit den gelösten Stoffen ergab sich für SnJ_4 und $FeCl_3$ ein erheblich zu kleines, bei $SbCl_3$ und SbJ_3 ein zu großes Molekulargewicht. Letztere beiden sind also sicher polymerisiert, erstere beiden könnten dissoziiert sein, doch zeigen Leitfähigkeitsmessungen an SbJ_3, SnJ_4 und $FeCl_3$, daß nur $FeCl_3$ einigermaßen gut leitende Lösung gibt (in 0,01 normaler Lösung ist $\mu = 1{,}325$), während SbJ_3 und SnJ_4 annähernd gleich schlecht leiten. Eine so große Dissoziation des SnJ_4, daß daraus die große Gefrierpunktserniedrigung erklärt werden könnte, ist also ausgeschlossen. Es wird entweder ein Zerfall nach der Formel



$$SnJ_4 \rightarrow SnJ_2 + J_2$$

oder eine Reaktion mit dem Lösungsmittel anzunehmen sein. Dagegen leitet $N(C_2H_5)_4J$, wenn auch nicht so gut, wie in $AsCl_3$, so doch recht merklich ($v = 500$, $\mu = 19{,}4$), so daß $AsBr_3$ binären Elektrolyten gegenüber ein recht gutes Ionisierungsvermögen hat.

SO_2haltige Stoffe. Da SO_2 selber und SO_2Cl_2 gute Ionisiesierungsmittel sind und das Vorhandensein von OH-Gruppen das Ionisierungsvermögen begünstigt, so ist anzunehmen, daß Lösungen in $O_2S<^{OH}_{OH}$ besser leiten als in $O_2S<^{Cl}_{OH}$, und diese besser als in $O_2S<^{Cl}_{Cl}$. Ferner ist anzunehmen, daß auch der Schwefelsäuredimethylester gut leitende Lösungen gibt. Diese Voraussicht bestätigte sich. Folgende Tabelle enthält die Meßresultate. Darin ist $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels, $\varkappa_v$ die des Gelösten nach Abzug von $\varkappa$, und Λ_v die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v; die Temperatur war 25°.

Lösungs-mittel	Gelöstes	$\varkappa$	v	$\varkappa v$	Λ_v
SO_2ClOH	KBr	0,0001610	146	0,000161	23,51
"	"	0,0001610	490	0,000042	20,63
$SO_2(OH)_2$	NaBr	0,01006	32	0,00635	203,20
"	NaCl	0,01006	32	0,00617	197,44
"	$NaCH_3COO$	0,01006	32	0,00585	187,20
"	$^1/_2 Na_2SO_4$	0,01006	32	0,00192	61,44
"	$^1/_4 Na_4P_2O_7$	0,01006	32	0,00246	78,72
"	$^1/_2 SrSO_4$	0,01006	32	0,00279	89,3
"	$CH_2ClCOOH$	(0,0076)	32	0,00271	86,7
"	Na_2SO_4	0,01006	6,62	0,01600	105,9
"	"	0,01006	13,24	0,00843	111,6
"	"	0,01006	26,48	0,00368	97,5
"	$^1/_2 BaSO_4$	0,01090	8	0,00696	55,68
"	"	0,01090	16	0,00295	47,20
"	"	0,01090	32	0,00110	35,20
$SO_2(OCH_3)_2$	$N(C_2H_5)_4J$	$0{,}0_529$	100	—	31,52
"	"	$0{,}0_529$	200	—	33,60
"	"	$0{,}0_529$	400	—	34,45
"	"	$0{,}0_529$	800	—	37,60
"	$^1/_2 CoJ_2$	$0{,}0_529$	100	—	1,08
"	"	$0{,}0_529$	200	veränderlich	5,6
"	CBr_3COOH	$0{,}0_529$	200	—	9,61
"	"	$0{,}0_529$	400	veränderlich	∾ 0

Man sieht, daß die Schwefelsäure ein äußerst großes Ionisierungsvermögen besitzt; die molekularen Leitfähigkeiten sind im allgemeinen größer als die im Wasser, bei den Natriumsalzen doppelt so groß und mehr. Überall aber nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung ab. Diese Anomalie kann viele Gründe haben. Einmal ist die Eigenleitfähigkeit der Schwefelsäure so groß, daß der Abzug des Eigenleitvermögens von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung nicht mehr exakt die Leitfähigkeit des gelösten Stoffes geben dürfte, denn man hat es hier eher mit einem Gemisch zweier Elektrolyte zu tun als mit einer Lösung, bei der die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels zu vernachlässigen ist. Zweitens kann durch die Auflösung eines Fremdkörpers der Grad der Selbstdissoziation der Schwefelsäure sehr geändert werden. Drittens ist wahrscheinlich, daß chemische Reaktionen bei der Auflösung eintreten, bei NaCl sich z. B. Na_2SO_4 und HCl bilden, oder es kann ein saures Salz entstehen usw. Alle diese Einflüsse können zusammenwirken oder sich zum Teil kompensieren, und ehe man darüber etwas weiß, kann man die Messungen nicht wie bei wässerigen Lösungen interpretieren.

Aus allen Messungen ergibt sich als das Hauptresultat, daß der SO_2-Gruppe eine Tendenz zur Ionisierung innewohnt, und daß diese Tendenz verstärkt wird durch Eintritt von OH. Wendet man dies letzte Ergebnis auf andere Stoffe an, so ist zu schließen, daß auch die Phosphorsäure sowie deren saure und neutrale Ester Ionisierungsmittel sind, da $POCl_3$ es ist, und ebenso die analogen Derivate von $AsCl_3$ und $AsBr_3$.

Verf. geht nun auf die Frage ein, welche physikalischen Eigenschaften es sind, die mit der Dissoziationskraft parallel gehen. Nach Nernst und Thomson hängen Dissoziationskraft und Dielektrizitätskonstante zusammen, nach Obach[1] Dielektrizitätskonstante und Verdampfungswärme, nach Mendelejew[2] Kapillaritätskonstante und Verdampfungswärme, nach Crompton[3] Assoziationsgrad und Ionisationskraft; nach Konowaloff[4], Brühl[5] und Reychler[6] endlich soll die Ionisationskraft an das Vorhandensein ungesättigter Valenzen im Lösungsmittel gebunden sein. Alle diese Annahmen aber treffen, wie folgende Tabelle (S. 206) zeigt, nicht exakt das Richtige.

Bei Gelegenheit seiner Versuche (s. w. u.) über die elektrolytischen Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel hat E. H. Riesenfeld einige Beobachtungen über den Molekularzustand des KJ in Phenol[7] gemacht, die ein typisches Beispiel für das gegenseitige Ineinandergreifen der durch Leitfähigkeits-, Diffusionsgeschwindigkeits-, Molekulargewichts- und Teilungsverhältnisbestimmungen erhaltenen Ergebnisse bilden. Verteilungsversuche zwischen einer gesättigten Lösung von Phenol in Wasser und einer ebensolchen von Wasser in Phenol ergaben das Resultat, daß die Verteilung so stattfindet, daß die Konzentration des KJ in der Phenollösung nicht dem Quadrat der Konzentration in dem Wasser proportional ist, wie es sein müsste, wenn Jodkalium in der Phenollösung sehr schwach dissoziiert wäre, sondern daß die Konzentration in der Phenollösung derjenigen in der Wasserlösung annähernd proportional ist, woraus zu schließen ist, daß das KJ auch in der Phenollösung stark dissoziiert ist. Das Verteilungsverhältnis ist 14 : 1, nimmt aber schwach ab mit sinkender Konzentration, was wohl auf die aus-

1) Phil. Mag. (5) **32**. 113 (1891).
2) Bergjournal 1860.
3) Journ. chem. Soc. **71**. 925 (1897).
4) Wied Ann. **49**. 733 (1893).
5) Jahrb. **6**. 65.
6) Théories physico-chim. S. 236 (1901).
7) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. 346—352.

Lösungsmittel	Ionisiert es?	Dielektrizitätskonstante[8]	Assoziationsfaktor[9]	Verdampfungswärme	Gilt gewöhnlich als	Gibt Assoziationprodukte mit
H_2O	ja	81,12	3,7	536,2	gesättigt	Salzen usw. (Hydrate)
NH_3	ja[1]	16,2	1,0	329	ungesättigt	Salzen (Ammoniakdoppelsalze)
CNH	ja[3]	95	?	311	—	—
SO_2	ja[2]	13,75	1,0	92,5	ungesättigt	Jodiden, $AlCl_3$, NH_3, Aminen, Chlor usw.
HNO_3	ja[4]	—	1,7—1,9	—	gesättigt	Doppelsalze
$AsCl_3$	ja[2]	12,35	∾1	69,74	ungesättigt	Salzen
$AsBr_3$	ja[2]	—	—	—	ungesättigt	NH_3
$POCl_3$	ja[2]	13,9	1,00	—	gesättigt	BCl_3, $SnCl_4$, Metallchloriden
$SbCl_3$	ja[5]	33,2	—	—	ungesättigt	Halogenen, NO, NO_2, Metallchloriden
$SOCl_2$	ja[2]	9,05	1,08	—	ungesättigt	SCl_2
SO_2Cl_2	ja[2]	9,15	0,97	—	gesättigt	—
$SO_2(OCH_3)_2$	ja[2]	—	∾1	—	gesättigt	—
SO_2ClOH	ja[2]	—	∾1	109,9	gesättigt	—
$SO_2(OH)_2$	ja[2]	—	32	—	gesättigt	Sulfaten (übersaure Salze), SO_3
S_2Cl_2	schlecht[2]	4,8	0,95—1,05	49,37	ungesättigt	SO_3, NH_3, Cl_2, JCl_3, $AlCl_3$, $AuCl_3$, $SnCl_4$ usw.
Br_2	nein[2]	3,18	1,2—1,3	45,6	gesättigt	Halogenen, Halogensalzen, Basen
$(CN)_2$	nein[3]	2,52	—	103,0	gesättigt	H_2S, aromat. Salzen
$(SO_3)_2$	nein[2]	3,56	groß[10]	147,5	gesättigt	P_2O_5, As_2O_3, NO_2, NOCl, H_2SO_4, Sulfaten, S, SeO_2, Te, J_2, HCl usw.
BCl_3	nein[2]	—	∾1	38,3	gesättigt	$POCl_3$
PCl_3	nein[2]	3,36	1,02	67,24	ungesättigt	NH_3, Halogenen, O_2, $TiCl_4$, Se_2Cl_2, $PtCl_2$, $PtCl_4$ usw.
$SbCl_5$	nein[2]	3,78	—	—	gesättigt	NOCl, SCl_4, $POCl_3$, PCl_5, NH_3, Metallchloriden
$SiCl_4$	nein[2]	—	1,06	37,3	gesättigt	NH_3, PH_3, tertiären Basen
$SnCl_4$	nein[2]	3,2	∾1	30,5	gesättigt	N_2O_3, $POCl_3$, PCl_5, NOCl, SCl_4, Metallchloriden
H_2S	nein[6]	—	—	—	gesättigt?	Halogenalkylen, Aktonen usw.
N_2O_4	nein[7]	—	—	—	—	—

1) Franklin, Jahrb. **7.** 145 und Cady, Jahrb. **4.** 51.
2) Walden, Jahrb. **7.** 104 und diese Arbeit.
3) Centnerswer, Jahrb. **8.** 113.
4) Bouty.
5) Tollozkow, Jahrb. **9.** 97 und Walden, Jahrb. **7.** 104.
6) Skilling, Am. chem. Journ. **26.** 383 (1901).
7) Frankland u. Farmer, Jahrb. **8.** 118.
8) Gemessen von Turner, Schlundt, Coolidge.
9) Gemessen von Ramsay u. Schieldts, Zeitschr. f. physik. Chem. **12.** 433; Ramsay u. Aston, Journ. chem. Soc. **65.** 167; Grunmach, Preuß. Akad. d. Wiss. **38.** 829 (1900).
10) Schenck, Lieb. Ann. **316.** 1.

salzende Wirkung des KJ in der Phenollösung zu schieben ist. Leitfähigkeitsmessungen von KJ in mit Wasser gesättigtem Phenol, das etwa 30 % Wasser enthielt, ergaben:

Konzentration	0	3,38	8,14	65,3
Spezifisches Leitvermögen $\times 10^6$	3,22	76,6	171,3	1026,8
Molekularleitvermögen . . .	—	22,7	21,0	15,7.

Messungen von KJ in wasserfreiem Phenol dagegen ergaben

Konzentration	0	0,202	1,01	5,05
Spezifisches Leitvermögen $\times 10^6$	0,45	1,07	3,13	6,16
Molekularleitvermögen . . .	—	5,30	3,10	1,22.

In der ersteren Lösung wächst also die Leitfähigkeit der Konzentration annähernd proportional, zeigt also den Typus eines starken Elektrolyten; in der zweiten Lösung dagegen ist KJ ein schwacher Elektrolyt, denn das Leitvermögen ist etwa der Wurzel aus der Konzentration proportional. Damit stimmen Gefrierpunktsversuche in reinem Phenol, die ein nahezu normales Molekulargewicht des KJ ergaben (170 statt 166). Aus den Messungen folgt ferner, daß die Beweglichkeit der Ionen in Phenol etwa 5mal kleiner ist als in Wasser. Diffusionsversuche ergaben das Verhältnis der Beweglichkeiten wie 3,7 : 1. Setzt man der KJ-Lösung in Phenol nach und nach Wasser zu, so steigt die Leitfähigkeit sehr, und zwar ungefähr proportional dem Wassergehalt.

Die eingehende, mit sehr viel Tabellenmaterial ausgestattete Arbeit von P. Walden und M. Centnerswer über flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel[1] ist bereits nach anderer Quelle besprochen worden.[2] Es seien jedoch noch folgende allgemeine Resultate nachgeholt. Die Rudolphische und van't Hoffsche Verdünnungsformel paßt sich bei den guten Elektrolyten den Tatsachen ziemlich gut an, bei schlechten Elektrolyten versagen beide, ebenso wie die Ostwaldsche Formel bei allen. Eine Reihe von Salzen bilden Komplexe in der Lösung, z. B. $KJ + J_2 = KJ_3$; merkwürdigerweise leiten diese Komplexsalze besser als ihre Muttersubstanzen. In Wasser ist es umgekehrt.

$$\Lambda_{32} \text{ in Wasser } \overset{KJ}{128{,}5} > \overset{KJ_3}{101} \qquad \Lambda_{10} \text{ in } SO_2 \ \overset{KJ}{39{,}48} < \overset{KJ_3}{71{,}27}.$$

Von besonderem Interesse sind die Versuche der Verff. über den Einfluß der Temperatur, da sich die Messungen vom Gefrier-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 39. 513—597.
2) Jahrb. 8. 114.

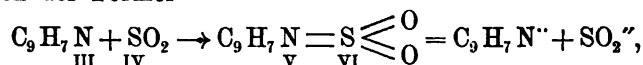
punkt, — 70°, bis zum kritischen Punkt, + 157°, erstrecken. Die Salze KJ, Benzylammonchlorid, Trimethylsulfinjodid, NH_4CNS, Tetraäthylammoniumjodid und Tetramethylammoniumchlorid weisen sämtlich ein Steigen der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur von — 70° ab bis zu einem Maximum auf und dann ein Fallen bis zur kritischen Temperatur, wo die Leitfähigkeiten wieder Null werden. Die Kurven „Molekulares Leitvermögen | Temperatur" sind Parabeln und lehnen sich deshalb Gleichungen der Form

$$\mu = \mu_0 + At + Bt^2$$

gut an. Hieraus läßt sich das Maximum berechnen, das im allgemeinen mit dem beobachteten Maximum gut übereinstimmt. Folgende Tabelle enthält die Leitfähigkeit bei 0° und der Verdünnung v unter der Rubrik μ_0, die Werte von A und B sowie die Temperaturen t, bei denen das Maximum der Leitfähigkeit liegt.

Salz	v	μ_0	A	B	$t_{\text{ber.}}$	$t_{\text{beob.}}$
KJ	120,3	61,54	— 0,2709	— 0,006306	— 21,5°	— 20°
KJ	12,09	42,73	— 0,1388	— 0,003971	— 17,5	— 13 bis — 20
$N(C_7H_7)H_3Cl$	10,84	6,013	— 0,1081	— 0,0006873	— 78,7	> — 70
$S(CH_3)_3J$ . .	33,71	86,21	+ 0,1070	— 0,004854	+ 11,0	> + 5
NH_4CNS . .	101,4	35,58	— 0,3498	— 0,003837	— 45,6	— 39 bis — 48
NH_4CNS . .	10,12	7,733	— 0,0673	— 0,001047	— 35,3	— 43
$N(C_2H_5)_4J$.	94,56	115,5	+ 0,4450	— 0,006500	+ 34,2	> + 4
$N(CH_3)_4Cl$.	109,6	99,83	+ 0,091	— 0,008500	+ 5,35	0 bis + 7

Je höher also die Leitfähigkeit, desto höher liegt im allgemeinen die Temperatur des Maximums. B ist stets negativ, d. h. der Temperaturkoeffizient nimmt mit der Temperatur stets ab. Schwach dissoziierte Lösungen haben demnach bei 0° einen negativen, stark dissoziierte Lösungen einen positiven Koeffizienten. Die Messungen oberhalb 0° gaben zunächst das allgemeine Resultat, daß die Leitfähigkeit der Lösungen oberhalb der kritischen Temperatur ebenso wie die Oberflächenspannung, Verdampfungswärme Null wird. Messungen sind gemacht mit HCl, Chinolin, Triamylammoniumjodid, Benzylammoniumchlorid, Trimethylsulfinjodid. Bei höherer Temperatur hört die Parabelform auf, weil da als neuer Parameter der Druck auftritt. Auffallend ist die Leitfähigkeit des Chinolins, Pyridins und α-Pikolins. Wahrscheinlich reagieren diese Basen mit dem Lösungsmittel, Chinolin z. B. nach der Formel



$$C_9H_7\underset{III}{N} + \underset{IV}{S}O_2 \rightarrow C_9H_7\underset{V}{N} = \underset{VI}{S} \lessgtr {}^{O}_{O} = C_9H_7N^{\cdot\cdot} + SO_2{}'' ,$$

also unter Wertigkeitsänderung des N und des S.

Auf S. 205 haben wir schon die Ansichten **Waldens** über die Faktoren, die die Dissoziationskraft eines Lösungsmittels begleiten,

wiedergegeben. Dieselben Erörterungen macht er auch hier. Wir geben nur die organische Ergänzung der Tabelle von S. 203 hier

	Dielektrizitätskonstante bei 20°[1]	Assoziationsfaktor bei ca 20°[2]	Viskosität bei ca. 20°[3]	Verdampfungswärme[4]	Oberflächenspannung; gehobene Molekelzahl[5]
Ameisensäure $HCOOH$ . . .	57,0	3,6	0,0162	103,7	64,3
Nitromethan CH_3NO_2	56,4	>1,5	—	127 ber.	42,5
Acetonitril CH_3CN	∾40	1,6	0,0036	170,7	52,8
Methylalkohol CH_3OH	32,5	3,4	0,0055	267	59,8
Propionitril CH_3CH_2CN . . .	∾30	1,77	0,0045	{112 beob. / 139 ber.}	34,8
Äthylalkohol CH_3CH_2OH . . .	26,8	2,7	0,011	205,1	38,5
Acetaldehyd CH_3COH	21,1	—	—	136,4	—
Aceton CH_3COCH_3	20,7	1,0	0,002	125,3	33,6
Glyzerin $CH_2OHCHOHCH_2OH$	16,5	1,8–2,9	5,74	158,4	—
Äthylnitrat $CH_3CH_2NO_3$ . . .	19,6	1,0	—	82 ber.	23,5
Pyridin C_5H_5N	∾20	0,93	—	101,4	31,1
Piperidin $C_5H_{10}NH$	>20	1,06	—	88,9	24,4
Acetylchlorid CH_3COCl . . .	15,4	1,06	—	—	—
Methyljodid CH_3J	7,2	∾1,0	—	46,1	18,5
Äthylacetat $CH_3COOC_2H_5$ . .	5,8	0,99	0,0046	105,8	20,2
Chloroform CCl_3H	5,2	1,0	0,00568	58,5	18,6
Äther $C_2H_5OC_2H_5$	4,36	1,0	0,00242	88,4	21,3
Benzol C_6H_6	2,29	1,0	0,00654	92,9	27,3
Toluol $C_6H_5CH_3$	2,31	1,0	0,077	83,6	20,1
Anilin $C_6H_5NH_2$	7,31	1,05	—	93,3	25,5
Chinolin C_9H_7N	8,9	0,81	—	—	17,2
Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$ . .	15,0	1	—	—	—
Benzonitril C_6H_5CN	26,0	1,02	—	121	20,6
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	36,45	1,0	—	92	17,3
Wasser H_2O	81,12	3,7	0,0089	536,2	336
Ammoniak NH_3	16,2	1,0	—	329	2460
Schweflige Säure SO_2	13,75	1,0	—	92,45	521

1) Gemessen von Coolidge, Zeitschr. f. phys. Chem. **32**. 630 (1900); Turner, Jahrb. **7**. 156; Goodwin und Thompson, Zeitschr. f. Elektroch. **6**. 338; Drude, Jahrb. **4**. 100; Thwing, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**. 286 (1894).

2) Gemessen von Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. **12**. 433 (1893); Dutoit und Friedrich, Bull. Soc. chim. **19**. 321 (1898); Grunmach, Preuß. Akad. d. Wiss. **38**. 839 (1900).

3) Gemessen von Dutoit und Friedrich, l. c.

4) Gemessen von Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**. 511 (1895); Franklin-Krauß, Amer. chem. Journ. **21**. 12 (1899); Biltz, Molekulargewichtsbestimmung, S. 132 (1898); Luginin, Compt. rend. **128**. 366 (1899); Walden und Centnerswer, diese Arbeit; Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**. 132 (1897); Marshall, Phil. Mag. (5) **43**. 27 (1897).

5) Gemessen von Grunmach, l. c.; Schiff, Wied. Beibl. **8**. 458; **9**. 559 (1895); Volkmann, Wied. Ann. **56**. 483 (1895); vgl. Ostwald, Lehrbuch **1**. 528.

wieder; die hier angeführten Stoffe sind sämtlich dissoziierende Lösungsmittel. „Gehobene Molekelzahl“ bedeutet $\gamma \cdot \frac{1000}{m}$, wo γ die Oberflächenspannung und m das Molekulargewicht ist. Parallelismus besteht deutlich zwischen Dielektrizitätskonstante, gehobener Molekelzahl und meist auch Verdampfungswärme, nirgends aber absoluter, was daher rühren dürfte, daß einmal die Messungen nicht auf korrespondierende Temperaturen bezogen, sondern bei Zimmertemperatur gemacht sind, und daß zweitens die Zahlen alle für die reinen Lösungsmittel gelten und sich bei Lösungen von Salzen in denselben anders gestalten dürften. Andererseits weist die Tatsache, daß z. B. Säuren, die in Wasser vorzüglich leiten, in anderen Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstanten sehr schlechte Leiter sind, darauf hin, daß nicht allein die Natur des Lösungsmittels, sondern auch die des Gelösten von Einfluß auf die dissoziierende Kraft ist.

Die molekulare Siedepunktserhöhung des SO_2 ist, wie sich an einer ganzen Reihe von Nichtelektrolyten erweisen ließ, 15,0. Elektrolyte verhalten sich dagegen anomal, denn der van't Hoffsche Faktor i ist durchweg < 1, nur wenige Salze zeigen zu kleines Molekulargewicht, was man eigentlich von allen leitenden, d. h. dissoziierten Stoffen erwarten sollte. Die i-Werte streben mit wachsender Verdünnung dem Werte 1 zu, d. h. bei den Salzen, die zu hohes Molekulargewicht haben, steigen sie mit der Verdünnung, bei denen, die zu kleines Molekulargewicht haben, sinken sie. Im allgemeinen aber sind die i-Werte um so größer, je besser die Leitfähigkeit ist. Qualitativ läßt sich das Verhalten erklären, wenn man neben der elektrolytischen Dissoziation Polymerisation der gelösten Salze annimmt, sowie Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem.

Verf. schließt mit der Bemerkung, daß die im flüssigen Schwefeldioxyd auftretenden Erscheinungen ein Prototyp für das allgemeine Verhalten der Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungen zu bilden scheinen.

Die hohe Dielektrizitätskonstante des HCN (= 95) hat im Vorjahre Centnerswer[1] veranlaßt, Leitfähigkeitsmessungen von KJ und $S(CH_3)_3J$ in HCN zu machen, und er hat eine bessere Leitfähigkeit als in Wasser gefunden. L. Kahlenberg und H. Schlundt haben gleichzeitig Messungen gemacht und dieselben in einer Arbeit Löslichkeit, elektrolytische Leitfähigkeit und chemische

1) Jahrb. 8. 113.

Wirkung in flüssigem Cyanwasserstoff[1] veröffentlicht. Die Blausäure selbst wurde durch sorgfältiges Reinigen auf die spezifische Leitfähigkeit $0{,}473 \cdot 10^{-5}$ gebracht. Die Messungen, die sehr sorgfältig und zwar bei 0° ausgeführt sind, betrafen die gelösten Salze $FeCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $AgNO_3$, Ag_2SO_4, $NH(C_5H_{11})CSSNH_3(C_5H_{11})$, KJ, $KCNO_3$, KCNS, KNO_3, K_2CrO_3, $KMnO_4$, NH_4Cl, Amylamin, Pyridin, Strychnin, Morphin, Essigsäure, Cyanessigsäure, Trichloressigsäure, Trichlormilchsäure, Crotonsäure, HCl, SO_2 bei verschiedenen Verdünnungen. Die Molekularleitfähigkeit steigt in allen Fällen (außer $BiCl_3$, wo sie ein Minimum durchläuft) mit der Verdünnung, und zwar sind die Leitfähigkeiten, besonders der Kaliumsalze, sehr groß, bei KJ und KNO_3 mehr als 3,5 mal so groß als in Wasser, ebenso haben KCSN, $KMnO_4$, K_2CrO_4, $KCNO_3$, NH_4Cl, Ag_2SO_4 eine höhere Leitfähigkeit als in Wasser. Dagegen leiten $AgNO_3$, $FeCl_3$ schlechter, alle Säuren sehr viel schlechter als in Wasser. Verff. benutzen die Messungen zu Einwänden gegen die Nernst-Thomsonsche Regel. Die organischen Basen geben gutleitende Lösungen, geben auch meistens sehr starke Wärmeeffekte bei der Auflösung, so daß man in Wirklichkeit nicht die Basen, sondern ihre Cyanide in der Lösung hat.

Zum Schluß werden einige Reaktionen in den HCN-Lösungen besprochen. Na und K entwickeln in dem ganz trockenen HCN Wasserstoff und geben die Cyanide. Mg, Na_2CO_3 werden nicht angegriffen. Eine Lösung von SO_3 in HCN, die ein guter Leiter ist (spez. Ltf. 0,0066) wirkt nicht auf Mg, Zn, $CaCO_3$ oder K_2CO_3. Rauchende Schwefelsäure wirkt, gelöst in HCN, auf Mg, Zn, K_2CO_3, nicht dagegen auf Al, Cd, Fe, Cu, Ag, Pb, Pt oder $CaCO_3$. Ist dagegen Cd mit Platin zusammen, so entwickelt sich Wasserstoff am Platin. Te, Al, Pb und Ag werden aber auch bei Gegenwart von Platin nicht angegriffen. HCl in HCN greift Mg und Zn an, Cd sehr langsam. Bei Gegenwart von Platin findet die Wasserstoffentwicklung an letzterem statt bei Zn und Cd. Die Lösung greift Al, Fe, Pb, Cu, Ag, Pt, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $CaCO_3$ und $BaCO_3$ nicht an. Trichloressigsäure in HCN wirkt auf Mg und Na_2CO_3, nicht auf $CaCO_3$ und auf Zink, auch nicht bei Gegenwart von Platin. Trichlormilchsäure greift Mg und Zn nicht an, Cyanessigsäure nicht das Mg.

Hermann Schlundt hat die relativen Geschwindigkeiten der Ionen in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und

1) Journ. physic. Chem. 6. 447—462.

Acetonitril[1] gemessen. Da bei Salzen in wässeriger Lösung, die leicht mit dem Wasser Verbindungen eingehen, hygroskopisch sind und Hydrate bilden, die Überführungszahlen sich oft mit der Konzentration ändern, und da Silbernitrat mit Kristallpiridin aus seiner Pyridinlösung auskristallisiert, erwartete Verf., daß auch die Überführungszahlen von $AgNO_3$ in Pyridin sich oft mit der Konzentration ändern würden. Er machte also Überführungsmessungen, und zwar mit dem Nernstschen Apparat. Folgende Tabelle enthält die Messungen, zusammengestellt mit den für andere Lösungsmittel geltenden Zahlen (die Zahlen bedeuten Überführungszahlen des Kations). Die Temperatur war Zimmertemperatur. Die einzelnen Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung untereinander.

Liter/Mol	1	2	4	10	16	35	40
Wasser . .	50,0	48,3	47,3	—	—	—	47,5
Acetonitril .	38,3	—	42,2	44,8	—	47,3	—
Pyridin . .	32,6	34,2	—	39,0	—	—	44,0
Äthylalkohol	—	—	—	40,5	49,0	—	—

Die Änderung der Überführungszahl mit der Verdünnung ist also vorhanden, aber in anderem Sinne als bei Wasser. Wenn Noyes aus der Änderung im Wasser schließt, daß dort komplexe Anionen sind, so muß man für die Pyridinlösung komplexe Kationen annehmen. Verf. neigt aber zu der Ansicht, daß überhaupt keine Ionen da sind (ist also Gegner der Dissoziationstheorie), sondern daß man es mit Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Salz zu tun hat.

Louis Kahlenberg benutzt ebenfalls Nitrile als Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen.[2] Die molekulare Siedepunktserhöhung von Benzonitril berechnet Verf. zu 48,67 (Werner fand 36,5, berechnete aber 45,79). Er fand, daß Silbernitrat in Benzonitril und Naphtalin, sowie Diphenyl in Acetonitril zu hohe, Diphenylamin und $AgNO_3$ in Acetonitril dagegen zu kleine Molekulargewichte haben, obgleich das Diphenylamin nicht leitet, Silbernitrat dagegen ein guter Elektrolyt ist. Verf. glaubt, daß das hohe Molekulargewicht der Substanzen in Benzonitril mit dem hohen Siedepunkt (189°) zusammenhängt. In Acetonitril sind die Molekulargewichte kleiner, weil es niedriger siede (80,5°).

W. Plotnikow hat das Leitvermögen von $AlBr_3$ und dem Komplexsalz $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ in Äthylbromid als Lösungs-

1) Journ. phys. Chem. 6. 159—171; Transact. Electroch. Soc. 1. 177—179; Wisc. Ac. Letters, Sc. and Arts 27. 12 (1901).

2) Journ. of physic. Chem. 6. 45—50.

mittel[1] gemessen. Das $AlBr_3$ gibt an der Kathode einen Aluminiumniederschlag, das Doppelsalz dagegen nicht. Das Leitvermögen des Komplexes ist größer als das des einfachen Salzes, im Gegensatz zu dem üblichen Verhalten in wässeriger Lösung. Die Leitfähigkeiten sind nicht so groß wie in Wasser. Das molekulare Leitvermögen des $AlBr_3$ sinkt sehr stark mit der Verdünnung.

A. Hantzsch und E. Voegelen benutzen für den Nachweis von Pseudosäuren durch Leitfähigkeitsmessungen[2] die Änderung der Leitfähigkeit der Säuren durch Alkoholzusatz. Pseudosäuren erleiden eine sehr viel geringere Veränderung als echte Säuren. Will man also eine Wasserstoffverbindung auf etwaige Ionisationsisomerie untersuchen, so sucht man eine echte Säure von ziemlich gleicher Affinitätskonstante und bestimmt den Rückgang der Leitfähigkeit beider durch Alkoholzusatz. Diese geringe Änderung, die einer Deutung noch bedarf, wird von Verff. an vielen Pseudosäuren bestätigt. Nitrosoorcin, Barbitursäure und Senfölessigsäure, die bisher in dem Verdachte standen, Pseudosäuren zu sein, denen es aber nicht bewiesen werden konnte, wurden durch diese neue Methode als solche erkannt. Ein absolut sicheres Kriterium ist es aber nicht, denn wenn die Pseudosäure sich schon fast vollkommen in wässeriger Lösung in ihre ionisationsisomere echte Säure umgewandelt hat, dann verhält sie sich auch dem Alkoholzusatz gegenüber wie eine echte Säure.

In einer Arbeit Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die elektrolytische Leitfähigkeit[3] ermittelt Harrison Eastman Patten zunächst, welchen Einfluß es auf die spezifische Leitfähigkeit von Lösungen hat, wenn ein anderes Lösungsmittel zugefügt wird. Eine Mischung von etwa 17 % Pyridin und 83 % Essigsäure, deren Leitfähigkeit ziemlich groß ist (ca. 0,0087 bei 25°), wurde mit Benzol, Toluol, Xylol, Cymol, Naphtalin, Amylen, Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Methylacetat, Methylnitrat, Isobutylnitrat, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Bromoform, Äthylbromid, Propylbromid, Amylbromid, Äthylenbromid, Butylenbromid, Methyljodid, Äthyljodid, Amyljodid, Benzonitril, Nitrobenzol, Benzaldehyd, Amylsulfhydrat, Äthylxanthogenat in verschiedenen Mengen versetzt und der Leitfähigkeitsrückgang gemessen. Es ergab sich bei den meisten Stoffen ziemlich gute Proportionalität zwischen Leit-

1) Journ. russ. phys. chem. Ges. **34**. 466—472.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 1001—1009.
3) Journ. of physic. Chem. **6**. 554—600.

fähigkeitsrückgang und Zusatzmenge bis 40 % Zusatz. Der Rückgang steht aber weder mit der Dielektrizitätskonstanten noch auch mit dem Assoziationskoeffizienten des Zugesetzten in einer einfachen Beziehung. Zusatz von Wasser ergibt eine Leitfähigkeitszunahme, Zusatz von Methylalkohol erst eine Zunahme und darauf Abnahme. Da bei chemisch analogen Verbindungen die Erniedrigung proportional der zugesetzten Menge Mol ist, so ist die Leitfähigkeitsmessung zu Molekulargewichtsbestimmungen zu benutzen. — Ähnlich verhält sich eine 0,1 normale Lösung von $AgNO_3$ in Pyridin; hier erhöht nur Methylalkohol anfänglich die Leitfähigkeit der Lösung, nicht Wasser. Im übrigen ist auch annähernde Proportionalität zwischen Zusatzmenge und Leitfähigkeitsänderung bei den meisten Stoffen nicht zu verkennen. Auch hier ist keine einfache Beziehung mit der Dielektrizitätskonstanten oder dem Assoziationsgrad zu erkennen, wohl aber scheint ein konstitutiver Einfluß vorhanden zu sein, insofern als Zunahme der CH_3-Gruppen in den Seitenketten die erniedrigende Wirkung verstärkt.

In dem zweiten Teil seiner Arbeit beschreibt Verf. Leitfähigkeitsmessungen an Gemischen von Essigsäure mit den Basen Pyridin, Anilin, Amylamin, Isobutylamin, Dimethylanilin und Chinolin. Die Kurven ‚Zusammensetzung der Mischung — spezifische Leitfähigkeit‘ verlaufen genau so, wie man es an wässerigen Mischungen kennt. Fig. 25 zeigt einige typische Kurven. Kurve 1 gilt für Pyridin in Essigsäure, Kurve 2 für Isobutylamin (ähnlich, ebenfalls mit zwei Maxima, ist die Kurve für Amylamin), 3 für Anilin, 4 für Chinolin (ähnlich die für Dimethylanilin). Man sieht, daß die bekannte Kurve für $H_2SO_4 — H_2O$-Gemisch ihr Analogon in Kurve 2 auch hier hat. Die ionentheoretische Interpretation der Versuche erscheint aber weniger einfach als bei der Schwefelsäurekurve, weil die Maxima nicht einfachen molekularen Verhältnissen

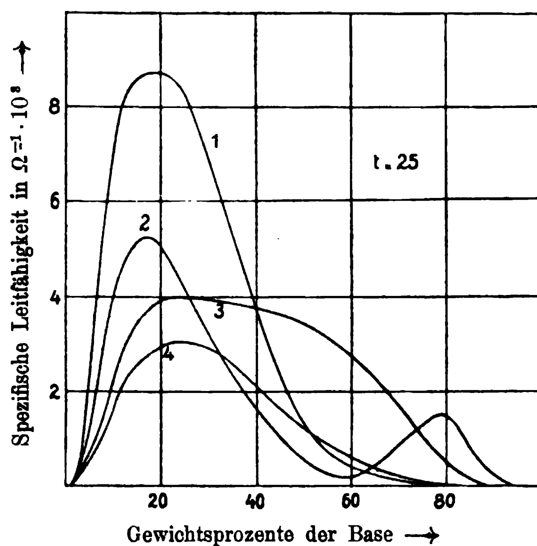
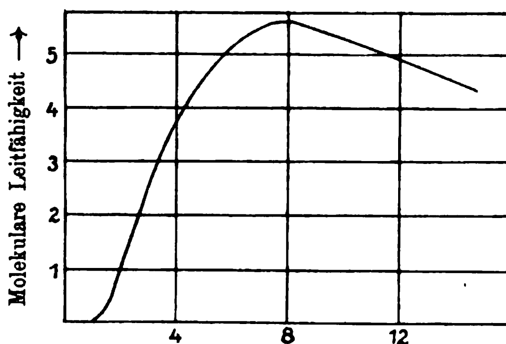


Fig. 25.

der Mischung entsprechen. Knickpunkte, wie Konovalow sie gefunden hat, traten in den Kurven nicht auf, wenn man der Mischung Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtes läßt, das der chemischen Reaktion zwischen Lösungsmittel und Gelöstem entspricht; daß eine Reaktion stattfindet, zeigt sich an der anfänglichen Änderung der Leitfähigkeit gleich nach der Mischung. Wie aus den Kurven der Fig. 25 zu entnehmen, ändert sich auch die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung; die Kurve der Äquivalentleitfähigkeiten verläuft in ihrem ersten Teil ganz wie in wässerigen Lösungen, doch tritt die bei einigen Wasserlösungen gemachte Beobachtung, daß bei großen Verdünnungen die molekulare Leitfähigkeit wieder mit der Verdünnung abzunehmen scheint, sehr deutlich auf. Fig. 26 zeigt die Kurve für Pyridin in Essigsäure. Gefrierpunktsmessungen von Pyridin in Essigsäure ergaben keine Werte, die mit den Leitfähigkeitsmessungen irgendwie in Beziehung zu bringen waren.



Mol Pyridin pro Liter Essigsäure × 10.

Fig. 26.

Fügt man zu den Mischungen, die dem Maximum der Leitfähigkeit entsprechen, eine zweite Base, so wird manchmal die Leitfähigkeit dadurch erhöht, manchmal erniedrigt. Verf. hält die Dissoziationstheorie für so mangelhaft fundiert, daß eine Interpretation seiner Versuche mit ihrer Hilfe keinen Zweck habe, und macht sich eine Vorstellung über den Mechanismus der Leitung für diesen speziellen Fall.

Das elektrische Leitvermögen von Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen[1] bestimmte W. A. Roth. Zunächst ergaben Überführungsmessungen, daß die Überführungszahlen des Kations größer werden, je mehr Alkohol dem Wasser zugesetzt wird. Die Zahlen folgender Tabelle sind zum Teil von Bogdan[2], teils von Hornbostel[3] und von Eisenstein[3] gewonnen, die Prozentzahlen sind Volumprozente von Äthylalkohol in Wasser.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 42. 209—224.
2) Jahrb. 8. 184.
3) Dissert. Berlin 1902.

	0%	10%	20%	25%	30%	40%
NaCl bei 18°	0,396	0,401	0,413	0,417	0,424	0,426
$BaCl_2$ bei 18°	0,548	0,536	0,543	0,551	0,545	0,536
KCl	0,497	0,506	—	0,519	—	—

Die Zahlen für $BaCl_2$ gelten für die Verdünnung 60 l pro Mol. Bei diesem Salz steigt die Überführungszahl mit wachsender Verdünnung.

Das molekulare Leitvermögen des KCl nimmt mit wachsendem Alkoholgehalt ab. Die prozentuale Abnahme sinkt mit steigendem Alkohol. Die Formel $\frac{\varLambda_\infty - \varLambda}{\varLambda^p} = c\eta^{1/2}$ gibt die Resultate gut wieder (die Bezeichnungen sind diejenigen von Kohlrausch und Holborn). Der Exponent p steigt mit wachsendem Alkoholzusatz, $\varLambda_\infty$ und c nehmen ab. Das Verhältnis $\varLambda_{H_2O} : \varLambda_{Alk.}$ ist nicht konstant, sondern sinkt mit wachsender Verdünnung. Da es auch in den verdünntesten Lösungen nicht konstant wird, muß man annehmen, daß sowohl die Beweglichkeit der Ionen wie der Dissoziationsgrad durch den Alkoholzusatz vermindert werden. Die Temperaturkoeffizienten steigen mit wachsendem Alkoholgehalt stark, mit der Verdünnung langsam. Die drei Formeln über das Dissoziationsgleichgewicht geben keine konstanten Werte.

Harry C. Jones und Charles F. Lindsay, Studie über die Leitfähigkeit einiger Salze in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol sowie in Mischungen dieser Lösungsmittel.[1] Im gewissen Gegensatz zu Lenz, Kerler, Stephan, Kablukoff, Carrara, Schall und Arrhenius, welche gefunden haben, daß sich die Leitfähigkeiten von wässerigen Lösungen organischer Säuren verschlechtern, wenn man Alkohol zusetzt, steht die von Zelinsky und Kaprivin[2] an unorganischen Salzen gemachte Erfahrung, daß die Lösungen in Alkohol-Wassergemischen schlechter leiten als in reinem Alkohol, daß also die Kurve ‚Leitfähigkeit der Lösung/Prozentgehalt an Alkohol' ein Minimum durchläuft. Verff. bestätigen diesen Gegensatz zwischen organischen Säuren und unorganischen Salzen an mehreren Elektrolyten. Folgende Tabelle gibt ein Bild der molekularen Leitfähigkeiten bei einer KJ-Lösung in Wasser, Methylalkohol und in Mischungen derselben bei 25°. Die Prozentzahlen bedeuten Prozentgehalt an Alkohol.

1) Dissert. Hopkins Univers.; Am. chem. Journ. 28. 329—370.

2) Jahrb. 3. 14.

v	0%	20%	40%	50%	65%	80%	100%
64	132,1	91,91	72,14	67,46	65,04	67,78	82,87
128	135,4	93,78	73,69	68,79	67,25	70,33	88,49
256	138,0	95,64	75,14	70,37	68,78	71,83	93,73
512	139,6	97,12	76,25	71,72	70,00	73,16	98,36
1024	140,7	98,10	77,68	72,57	70,94	74,81	102,0

Fig. 27 gibt das Bild noch anschaulicher wieder.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit fallen bei wachsendem Alkoholgehalt, wie folgende Tabelle zeigt, die wieder für Methylalkoholwassergemische und KJ gilt.

v	20%	40%	50%
64	1,83	1,47	1,35
128	1,86	1,51	1,37
256	1,91	1,54	1,41
512	1,95	1,57	1,43
1024	1,96	1,59	1,43

v	65%	80%	100%
64	1,17	1,15	0,942
128	1,26	1,17	0,984
256	1,29	1,20	1,04
512	1,31	1,20	1,14
1024	1,32	1,21	1,23

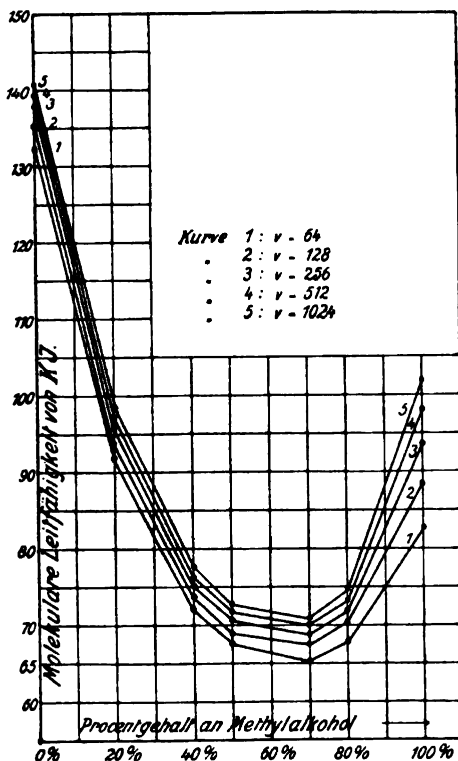


Fig. 27.

Ähnliche Tabellen wurden aufgestellt für:

KJ in Äthylalkohol + Wasser bei 0°,
„ „ „ + „ „ 25°,
„ „ Methylalkohol + „ „ 0°,
„ „ „ + Äthylalkohol bei 0°,
„ „ „ + „ „ 25°,
NH_4Br in derselben Weise,
SrJ_2 in derselben Weise unter Hinzunahme von Propylalkohol,
CdJ_2 Methylalkohol und Wasser bei 25°,
$LiNO_3$, Methyl-Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

Die Kurven sehen der Fig. 27 meist ähnlich; bei CdJ_2 fehlt der aufsteigende Ast gänzlich; bei $LiNO_3$ in Wasser und Methylalkohol geht er bei 0° höher als der absteigende, d. h. $LiNO_3$ in Methylalkohol leitet besser als in Wasser. Bei 25° ist das nicht der Fall. Der aufsteigende Ast fehlt ferner bei Äthylalkohol-Wassergemischen bei 25°, bei 0° dagegen ist das Minimum vorhanden. Mischungen von Äthyl- und Methylalkohol zeigen das Minimum ebenfalls nicht, doch sind die Kurven nach unten durchgebogen, die Leitfähigkeit des Gemisches ist also kleiner als das Mittel aus den Leitfähigkeiten in den ungemischten Lösungsmitteln.

In Anlehnung an die Dissoziationstheorie von Dutoit und Friedrich[1] halten Verff. es für wahrscheinlich, daß durch das Mischen zweier in reinem Zustande assoziierter Lösungsmittel der Assoziationsgrad beider abnimmt, daher die Mischung eine geringere Dissoziationskraft hat als die reinen Lösungen. Da Methylalkohol und Wasser von den hier untersuchten Lösungsmitteln den größten Assoziationsfaktor haben, beeinflussen sie sich am meisten, und tatsächlich ist der Leitfähigkeitsrückgang durch das Mischen bei dieser Mischung am größten. Auch der Temperaturkoeffizient verhält sich dieser Auffassung gemäß. Bei tiefer Temperatur sind die reinen Lösungsmittel mehr assoziiert, sie werden sich also bei tiefen Temperaturen mehr beeinflussen; das Beispiel Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25° zeigt dieses.

Durch Gefrierpunktsmessungen hat Wilhelm Biltz (Bemerkung über die Dissoziation des Benzylidenanilinacetessigesters[2]) festgestellt, daß auch das gefrierende Naphthalin ein dissoziierendes Lösungsmittel ist, da der Ester in ihm ein zu kleines Molekulargewicht hat, das mit wachsender Konzentration größer wird. Dies gilt für die Ketoform des Esters, während die Enolform zuerst genau das theoretische Molekulargewicht, 311, gibt, mit der Zeit aber ein kleineres Molekulargewicht. In siedendem Benzol ist ebenfalls Dissoziation vorhanden, aber geringer als im Naphthalin.

Paul Rabe (Über die vermeintliche Scheidung der beiden desmotropen Formen des Acetessigesters[3]) glaubt, daß beim Erstarren sowohl wie beim Sieden sich Anilin abspaltet, wodurch das zu geringe Molekulargewicht veranlaßt wird.

---

1) Jahrb. 5. 65.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 4438—4440.

3) Ib. 35. 3947—3952.

G. Bruni[1] macht in einer Notiz Über die Eigenschaften des Stickstoffoxyds als Lösungsmittel die Herren Frankland und Farmer[2] darauf aufmerksam, daß er mit Berti zusammen bereits Leitfähigkeitsmessungen in diesem Lösungsmittel gemacht habe.[3]

Wie wir auf S. 95 berichteten, hat O. Sackur[4] die Leitfähigkeit von HCl in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen; wir setzen die an sich interessanten Zahlen hierher. μ bedeutet die Leitfähigkeit in reziproken Ohm bei 25°. Äther und Isoamylalkohol, die von Kablakoff gemessen sind, sind in Hg-Einheiten gezählt.

v	μ	v	μ
Äther.		o-Toluidin.	
0,88	$60{,}7 \cdot 10^{-6}$	3,6	$11{,}4 \cdot 10^{-3}$
1,22	$42 \cdot 10^{-6}$	10,8	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$
3,52	$39 \cdot 10^{-6}$	14,4	$6{,}8 \cdot 10^{-3}$
Isoamylalkohol.		Cineol.	
3,42	1,79	0,81	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
8,93	1,47	3,26	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
25,42	1,25	6,52	$0{,}52 \cdot 10^{-3}$
Anilin.		Zimmtaldehyd.	
2,54	$22{,}3 \cdot 10^{-2}$	1,16	$9{,}9 \cdot 10^{-2}$
10,16	$9{,}0 \cdot 10^{-2}$	3,48	$8{,}4 \cdot 10^{-2}$
40,64	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$	9,28	$7{,}24 \cdot 10^{-2}$

v	μ	v	μ	v	μ
Benzaldehyd.		Nitrobenzol.		Aceton 15°.	
0,385	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$	26	$27 \cdot 10^{-2}$	3,26	2,89
1,15	$4{,}45 \cdot 10^{-2}$	48	$33 \cdot 10^{-2}$	16,3	3,75
2,3	$5{,}67 \cdot 10^{-2}$	100	$37 \cdot 10^{-2}$	81,5	4,66
				204,2	6,25
				408,5	7,97

Mit Ausnahme der drei letzten nimmt die molekulare Leitfähigkeit in allen diesen Lösungsmitteln mit der Verdünnung ab. Erklärung s. S. 95.

P. Walden[5] hat die Leitfähigkeit des Dimethylpyrons in Hydrazinhydrat bei 0° gemessen.

$v =$	100	200	420
$\Lambda =$	15,2	20,4	23,9

1) Gaz. chim. ital. **32**.; Seper. vom Verf.
2) Jahrb. **8**. 118.
3) Ib. **7**. 106.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 1242—1252.
5) Ib. **35**. 1764—1772.

Das Salz leitet fast so gut wie ein wahres binäres Salz:

Tetraäthylammoniumjodid $v = 100$ $\Lambda = 33{,}14$.

In seiner Arbeit über Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs[1] hat P. Walden folgende Leitfähigkeiten in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel bei 0° gefunden ($\Omega^{-1}\,cm^{-1}$).

Triphenylcarbinol.		$SnCl_4$.	
v	Λ	v	Λ
319,3	6,98	139,0	0,262
217,4	5,88	14	0,040
85,6	4,04	5	0,0075
Triphenylmethylchlorid.		**KJ.**	
284,0	22,97	64	51,6
136,0	16,87	256	75,3
34,3	8,34	512	92,7
Monomethylammoniumchlorid.		**Triphenylmethylbromid.**	
266	22,76	95,6	108,5
128	16,99	196,5	119,4
32	10,15	295,0	126,4

$v =$	64	128	256	512	1024	2048
$(CH_3)_3SJ$ . .	91,9	107,5	123,1	141,3	156,2	—
$(CH_3)_4NCl$.	—	110,6	128,3	145,1	161,6	178,6
$(CH_3)_4NBr$.	—	113,2	123	143,1	158,9	174,4

Flüssiger Schwefelwasserstoff scheint nach Versuchen von W. J. Skilling[2] eine sehr geringe Dissoziationskraft zu haben, denn eine Lösung von KCl in demselben leitet nicht.

Leitfähigkeit fester Körper. — Über die Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern[3] hat Emil Bose eine in vieler Hinsicht interessante Untersuchung veröffentlicht. Die Tatsache, daß durch Gleichstrom die elektrolytisch leitenden Glühkörper der Nernstlampen, die bei ihrem Gewicht von 0,1 g durch 0,9 Amp. innerhalb 5 Minuten zersetzt werden müßten, 100 Stunden brennen, läßt sich nur durch einen durch den Sauerstoff aufrecht erhaltenen Reststrom erklären, d. h. dadurch, daß der anodisch gebildete Sauerstoff entweder durch die umgebende Luft

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 2018—2031; vgl. auch S. 100.

2) Am. chem. Journ. **26**. 383—384.

3) Nachr. d. Götting. Ges. f. Wiss. **1902**. 1—19; Ann. d. Phys. (4) **9**. 164—185.

oder durch den Stift zur Kathode diffundiert, und das dort abgeschiedene Metall wieder verbrennt.[1] Die Reststromtheorie wird durch folgende Versuche bestätigt. Setzt man den mit konstantem Strom brennenden Stift in eine Glasbirne und evakuiert, so steigt die Leitfähigkeit des Stiftes oft auf das Zehnfache, und die Spannung an seinen Enden nimmt ab; wegen des geringeren Voltverbrauches nimmt das Licht stark ab. Läßt man wieder Luft zu, so nimmt der Stift seine alte Lichtstärke wieder an. Läßt man den Stift im Vakuum ausgehen, so findet man, daß er grau, nach langem Brennen im Vakuum schwarz mit Metallglanz geworden ist. Der Stift ist also reduziert worden. Dabei läßt sich das Vakuum nicht bis zum Erscheinen des grünen Entladungslichtes und Verschwinden des blauen evakuieren, wegen des bei der Elektrolyse entstehenden Sauerstoffs. Läßt man aber den Stift im Vakuum mit Wechselstrom brennen, so finden alle diese Erscheinungen nicht statt, so daß andere Erklärungen nicht herzugezogen werden können, z. B. eine eventuelle Dissoziation der Oxyde bei den hohen Temperaturen. Das bei Luftabschluß und Gleichstrom kathodisch abgeschiedene Metall wächst der Anode dendritenförmig entgegen, wodurch die hohe Leitfähigkeit erzeugt wird. Übrigens leuchtet der in Luft brennende Stift stets an der Kathodenseite weniger; dies dürfte daher rühren, daß auch in Luft stets an der Kathodenseite etwas Metall vorhanden ist, das erstens die Leitfähigkeit erhöht und zweitens ein geringeres Emissionsvermögen hat als die Erden. Leitet man durch einen im Sauerstoff-Vakuum durch Gleichstrom geschwärzten Stift Wechselstrom, so nimmt der Stift langsam seine ursprünglichen Eigenschaften wieder an, doch um so langsamer und unvollkommener, je besser das Vakuum ist; gleichzeitig verbessert sich das Vakuum von selbst, weil dieser Übergang von Gleich- zu Wechselstrom mit einer Sauerstoffabsorption durch den Stift verbunden ist. — An den im Vakuum mit Gleichstrom brennenden Stiften tritt ein sehr intensives himmelblaues Licht auf. Verf. erläutert die Gründe, die darauf führen, daß diese Erscheinung von verstaubtem Metall welches in dem umgebenden Raum mit dem wenigen vorhandenen Sauerstoff wieder verbrannt ist, herrührt.

J. Guinchant hoffte durch genaue Leitfähigkeitsmessungen an den leitenden, metallähnlichen Metallsulfiden[2] Hinweise auf die Beziehung zwischen metallischer und elektrolytischer Leitfähigkeit zu bekommen. Er nahm zunächst die Bestimmung des Tempe-

1) Nernst, Jahrb. **6**. 120.
2) Compt. rend. **134**. 1224—1226.

raturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Angriff, warnt aber mit Recht davor, aus der Richtung des Temperaturkoeffizienten, ob negativ oder positiv, Schlüsse auf die metallische oder elektrolytische Natur der Leitfähigkeit zu ziehen. Stäbe der Sulfide von Sn, Fe, Cu, Sb und Ag von 5,5 mm Durchmesser und 7 cm Länge wurden bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

PbS: Schmelzpunkt 1015°, Kochpunkt 1085°. Zwischen — 25° und 100° verläuft die Temperaturkurve des spezifischen Widerstandes ϱ geradlinig

$$\varrho_t = 0{,}000298\ (1 + 0{,}00501\ t),$$

ändert sich aber außerhalb dieser Temperatur so, daß man für unter — 100° ein Minimum des Widerstandes voraussehen kann.

$t =$	— 25	+ 52,3	118°	240°	432	670	840	920
$\varrho =$	0,000264	0,000377	0,000508	0,000908	0,00231	0,00545	0,00899	0,01294

SnS leitet viel schlechter als PbS. Es schmilzt bei 1000°, kocht bei 1090°. Der Widerstand wächst mit abnehmender Temperatur, scheint aber nach dem Schmelzpunkt zu konstant werden zu wollen. Zwischen 0° und 100° gilt

$$\varrho_t = 1071\ (1 - 0{,}00662\ t)$$

$t =$	15,4	50	100	190	240	322	414	550	692	840	920
$\varrho =$	963	696	362	123	64,9	18,4	5,80	1,77	0,575	0,122	0,061.

FeS schmilzt bei 925° und leitet schon bei tiefen Temperaturen recht gut. Die Temperaturkurve verläuft merkwürdig. Der Widerstand nimmt mit wachsender Temperatur bis 550° ab, wächst dann, um bei 870° denselben Wert zu haben wie bei 200°. Beim Abkühlen sind die Widerstände etwas kleiner als bei denselben Temperaturen während des Anwärmens. Zwischen 0° und 100° kann man aber setzen:

$$\varrho_t = 0{,}1114\ (1 - 0{,}00798\ t).$$

Während der Erwärmung:

$t =$	13	90	130	280	350	495	580	672	868°
$\varrho =$	0,0998	0,0314	0,00826	0,00125	0,00102	0,00087	0,00087	0,00099	0,00171,

während des Abkühlens:

$t =$	868	670°	580	465	350	249	130	95	8°
$\varrho =$	0,00171	0,00112	0,00099	0,00086	0,00079	0,00090	0,00605	0,0273	0,105.

Die anderen Sulfide verhalten sich ähnlich, je nach der Größe ihrer Leitfähigkeit. Für alle wächst die Änderung des Widerstandes $\frac{d\varrho}{dt}$ kontinuierlich mit der Temperatur, um in der Nähe von 0° einen Wert zu passieren, der um so größer ist, je größer der spezifische Widerstand selber ist. Dieser Anfangswert ist positiv und bleibt

positiv bei den guten Leitern, ist aber negativ bei schlechten Leitern; bei diesen wächst er mit der Temperatur, wird Null und ändert sein Zeichen, wenn die Leitfähigkeit einen genügend kleinen Wert hat. Es scheint also, daß das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten von der Größe des spezifischen Widerstandes abhängt, und nicht von Begleiterscheinungen, wie elektrolytische Vorgänge usw. Diese Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Leitfähigkeit ist höchst interessant, da sie sich nach Kohlrausch ebenfalls bei den wässerigen Lösungen wiederfindet (vgl. S. 187).

Überführungsmessungen. — Über einen Vortrag von W. Hittorf über das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse wässeriger Lösungen[1] vgl. voriges Jahrb. S. 179.

Über Überführungsmessungen von Roth in Alkohol-Wassergemischen vgl. S. 215.

B. D. Steele hat die im vorigen Jahrbuch beschriebene[2], von ihm und R. Abegg erfundene Methode der Überführungsmessungen genauer ausgearbeitet, und die Bedingungen, die für das Gelingen der Messungen innegehalten werden müssen, nebst mehreren Versuchsresultaten in einer Veröffentlichung Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen[3] beschrieben. Die wässerige Lösung des Salzes, dessen Ionenbeweglichkeiten bestimmt werden sollen, wird zwischen zwei gelatinierte Lösungen geschaltet, die die „Indikatorsalze“ enthalten. Fließt Strom, so wandert von der Anodenseite her das Kation des Indikatorsalzes hinter dem Kation des zu bestimmenden Salzes in der Flüssigkeit her, und die Grenzschicht zwischen beiden, die sich wegen der verschiedenen Lichtbrechung optisch beobachten läßt, bleibt scharf, wenn das Indikatorion langsamer wandert als das zu bestimmende. Ähnlich ist der Vorgang auf der Kathodenseite, und das Verhältnis der Vorwärtsbewegungen der beiden Grenzschichten gibt das Verhältnis der Ionenwanderungen.

Um die Grenzschichten scharf zu erhalten, sind folgende Bedingungen unerläßlich: 1. Die spezifische Geschwindigkeit des Indikatorions muß geringer sein als die des zu messenden Ions. Der Grund dieser Bedingung ist bei den Besprechungen der Arbeiten von Masson[4]

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 481—482.
2) Jahrb. 8. 172.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. 40. 689—736.
4) Jahrb. 6. 123.

und von Steele und Abegg[1] auseinandergesetzt. 2. Das Indikatorion darf nicht mit den zu untersuchenden Lösungen Niederschläge bilden. 3. Es dürfen keine schneller wandernden Ionen durch chemische Reaktionen entstehen. Die Begründung ist dieselbe, wie bei Bedingung 1. 4. Die spezifisch leichtere Lösung muß sich über der schwereren befinden. Hier ist zu berücksichtigen, daß oft während der Elektrolyse Konzentrationsänderungen auftreten, wodurch die ursprünglich schwerere untere Lösung leichter als die obere werden kann. Daß solche Konzentrationsänderungen auftreten können, wird vom Verf. an einigen Beispielen experimentell nachgewiesen. 5. Der Widerstand des Indikators darf nicht viel größer sein als der Widerstand der Lösung, welcher er folgt. Es treten sonst innerhalb des Apparates infolge der Jouleschen Wärme Temperaturverschiedenheiten auf, und die Grenzschicht wird verwaschen. 6. Das Potentialgefälle muß innerhalb gewisser Grenzen liegen, welche von der Natur der die Grenzfläche bildenden Lösungen abhängen. Jedes Salzpaar, welches die Grenze bilden soll, hat ein maximales und minimales Potentialgefälle, gemessen in Volt pro cm, innerhalb deren es scharfe Grenzen gibt; über- oder unterschreitet man diese Werte des Potentialgefälles, so ist eine Beobachtung nicht möglich. Ein Beispiel bildet $BaCl_2$ mit den Indikatorsalzen Baryumacetat und Magnesiumchlorid. Die Grenze zwischen CH_3COO' und Cl' ist beobachtbar zwischen 1 und 1,5 Volt/cm, sehr scharf bei etwa 1,2 Volt. Diejenige zwischen $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ ist dagegen unscharf unterhalb 2 Volt/cm, und ist scharf zwischen 2 und 3,5 Volt, darüber hinaus wieder unscharf. Eine solche Kombination ist deshalb mit dem gewöhnlichen, im vorigen Jahrbuch abgebildeten Apparat nicht zu messen. Verf. hat für solche Kombinationen einen Apparat konstruiert, dessen einzelne Kammern verschiedenen Querschnitt haben. Man muß dann, um das richtige Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten zu erhalten, das beobachtete mit dem Verhältnis der Querschnitte multiplizieren. Verf. gibt eine Tabelle wieder, in der er für eine große Anzahl von Salzpaaren das günstigste Potentialgefälle, sowie die oberen und unteren Grenzen desselben, bei denen noch Beobachtung möglich ist, zusammenstellt, und bespricht die Einzelheiten dieser Tabelle. Die günstigsten Potentialgefälle schwanken zwischen 0,3 und 7 Volt/cm, je nach der Natur der grenzbildenden Salze, und ändern sich auch etwas mit der Konzentration. 7. Als Indikatorsalze sind nur solche zu brauchen, bei denen keine Hydrolyse eintritt, weil die entstehenden $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen schneller wandern als alle anderen.

1) Jahrb. 8. 173.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Reihe 1 enthält das untersuchte Salz, unter *n* stehen die Konzentrationen desselben, unter Steele stehen die vom Verf. beobachteten Überführungszahlen des Anions, unter „Hittorf usw." die nach der Hittorfschen Methode von verschiedenen Forschern gewonnenen Zahlen, wie sie Kohlrausch und Holborn zusammengestellt haben.

Salz	*n*	$\frac{V}{U+V}$ Steele	$\frac{V}{U+V}$ Hittorf usw.
KCl	0,5	0,490	0,509
	1,0	0,488	0,515
	2,0	0,489	—
NaCl	0,5	0,597	0,626
	1,0	0,591	0,637
	2,0	0,590	0,642
KBr	0,1	0,483	—
	0,5	0,478	0,513
	1,0	0,473	—
	2,0	0,468	—
$KBrO_3$	0,29	0,385	—
NaBr	0,5	0,595	—
LiCl	0,5	0,716	0,73
	1,0	0,751	0,745
KOH	0,574	0,730	0,738
$AgNO_3$	1,15	0,486	0,495
$BaCl_2$	0,5	0,576	0,585
	1,0	0,619	0,616
	2,0	0,633	0,640

Salz	*n*	$\frac{V}{U+V}$ Steele	$\frac{V}{U+V}$ Hittorf usw.
$SrCl_2$	0,5	0,625	—
	1,0	0,665	—
	2,0	0,709	—
$CaCl_2$	0,5	0,681	0,610
	1,0	0,697	0,640
	2,0	0,715	0,675
$MgCl_2$	0,5	0,705	0,657
	1,0	0,722	0,670
	2,0	0,740	0,697
$MgSO_4$	0,184	0,646	0,660
	0,5	0,693	0,700
	1,0	0,715	0,740
	2,0	0,737	0,750
	—	—	—
$CuSO_4$	1,0	0,66	0,696
	2,0	0,73	0,720
K_2CrO_4	0,5	0,447	0,512
	2,0	0,403	—
KFe'''Ox	0,603	0,331	—

Verf. berechnet nun aus seinen gemessenen Geschwindigkeitszahlen die Leitfähigkeiten der gemessenen Lösungen, und vergleicht sie mit den Kohlrauschschen Werten. Die Übereinstimmung weist darauf hin, daß die Messungen des Verf. der Wahrheit sehr nahe kommen. Ferner enthält die folgende Tabelle (S. 226) die gemessenen Ionengeschwindigkeiten im Vergleich mit den Zahlen von Kohlrausch. Hier ist die Übereinstimmung mangelhaft, weil zu der Ermittelung der Kohlrauschschen Werte die Überführungszahlen von Hittorf benutzt worden sind. Da die mit des Verf. Zahlen errechneten Leitfähigkeiten mit den mit Brücke und Telephon gemessenen so gut übereinstimmen,

Salz	n	Leitfähigkeit		$U = xu$		$V = xr$	
		Gemessen	Berechnet	Kohlrausch	Gefunden	Kohlrausch	Gefunden
KCl	0,5	102,3	104,5	0,000512	0,000553	0,000543	0,000529
	2,0	92,6	91,0	0,000466	0,000483	0,000494	0,000458
NaCl	1,0	74,4	74,5	0,000285	0,000318	0,000485	0,000452
	2,0	64,8	64,6	0,000250	0,000274	0,000418	0,000395
KBr	0,5	105,7	104,5	0,000542	0,000568	0,000553	0,000516
	1,0	102,0	99,5	0,000522	0,000542	0,000532	0,000484
	2,0	97,4	97,3	0,000500	0,000538	0,000510	0,000471
KOH	0,576	192,0	190,0	0,000530	0,000535	0,001450	0,001435
LiCl	0,5	70,3	67,0	0,000196	0,000191	0,000535	0,000483
	1,0	62,8	58,8	0,000173	0,000141	0,000480	0,000450
$BaCl_2$	0,5	77,6	75,2	0,000310	0,000330	0,000494	0,000450
	1,0	70,3	71,5	0,000264	0,000283	0,000465	0,000457
	2,0	60,3	60,7	0,000213	0,000231	0,000411	0,000398
$SrCl_2$	0,5	80,4	81,0	0,000312	0,000316	0,000512	0,000524
	1,0	73,6	75,2	0,000255	0,000261	0 000507	0,000519
	2,0	54,1	50,9	0,000164	0,000152	0,000396	0,000374
$CaCl_2$	0,5	74,7	67,6	0,000252	0,000224	0,000521	0,000476
	1,0	67,8	64,2	0,000220	0,000201	0,000482	0,000464
	2,0	58,0	55,0	0,000180	0,000162	0,000420	0,000408
$MgCl_2$	0,5	71,0	64,2	0,000229	0,000196	0,000508	0,000468
	1,0	63,0	56,9	0,000189	0,000163	0,000463	0,000427
	2,0	53,0	51,6	0,000149	0,000139	0,000400	0,000396
$MgSO_4$	0,18	44,0	45,4	0,000155	0,000167	0,000301	0,000304
	0,5	35,4	36,8	0,000111	0,000117	0,000257	0,000264
	1,0	28,9	29,4	0,000078	0 000087	0,000221	0,000217
	2,0	21,4	23,1	0,000054	0,000061	0,000168	0,000178
$CuSO_4$	1,0	25,8	22,7	0,000082	0,000080	0,000186	0,000155
	2,0	20,1	19,9	0,000058	0,000055	0,000150	0,000151
NaOH	0,2	—	—	—	—	0,00152	0,00158
KOH	0,576	192,0	190,0	0,000540	0,000535	0,00145	0,001435
HNO_3	0,2	—	—	—	—	0,00280	0.00282
	0,2	—	—	—	—	0,00280	0,00272

scheint denselben aber ein größeres Gewicht beigelegt werden zu müssen, als den nach der Hittorfschen Methode gewonnenen (vgl. jedoch S. 228 die Arbeit von Abegg und Gaus).

Die Messungen weisen jedoch einige Unregelmäßigkeiten anderer Art gegen die Theorie auf. Einmal sind nur bei den einfachsten Salzen die Überführungszahlen unabhängig von der Konzentration. Ferner lassen sich für Ionen wie Mg¨ keine Wanderungsgeschwindigkeiten berechnen, die für alle Salze desselben Ions die gleichen sind. Auch stimmen die aus der Grenzschichtgeschwindigkeit berechneten Stromstärken nicht mit den in einem gleichzeitig eingeschalteten Galvanometer abgelesenen Stromstärken überein. Eine Änderung der Reibung durch Konzentrationsänderungen, die gegenüber den verschiedenen Ionen verschieden groß sich gestaltet, dürfte die Abweichungen wohl z. T. erklären, genügt aber nicht zur Erklärung der teilweise sehr großen Änderung der Überführungszahlen mit der Konzentration. Verf. erörtert eingehend die Möglichkeit, die Bildung von Komplexionen in den Lösungen als Ursache obiger Unstimmigkeiten heranzuziehen, und beschreibt eine Anzahl von Versuchen, die das Vorhandensein von Komplexionen in Salzen mit einem oder mehreren mehrwertigen Ionen sehr wahrscheinlich machen. Solche Salze können nur dann richtige Werte für die Überführungszahlen liefern, wenn sie in großer Verdünnung gemessen werden.

Aus diesem Grunde haben B. D. Steele und R. B. Denison in einer anschließenden Arbeit Messungen an verdünnten Lösungen nach der Hittorfschen Methode gemacht (Die Überführungszahl in sehr verdünnten Lösungen[1]), indem sie die Wanderung von H- und OH-Ionen nach der Mitte zu dadurch verhinderten, daß sie entweder der Anoden- resp. Kathodenseite Alkali oder Säure zuführten oder, was sich noch besser bewährte, der Mittelzone fortwährend frische Lösung zufließen ließen. Für die letztere Art diente der in Fig. 28

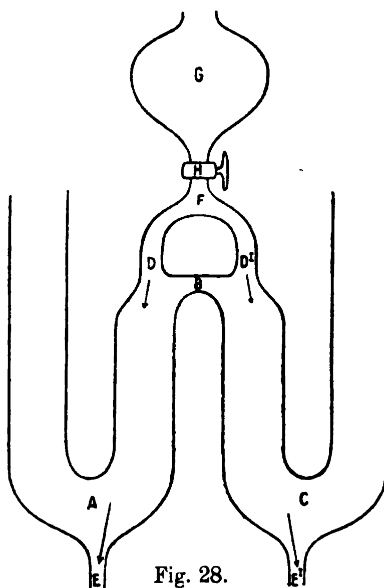


Fig. 28.

1) Trans. Chem. Soc. 81. 456—469; Zeitschr. f. physik. Chem. 40. 751.

abgebildete Apparat. Die frische Lösung floß von *G* aus durch *D* und D^I ein, während aus den Kapillaren unten bei *E* und *E'* Lösung langsam abtropfte, die gesammelt und bei der Analyse mit berücksichtigt wurde. Die Versuchsergebnisse sind

Salz	Normalgehalt	Überführungszahl des Kations
$CaSO_4$	ca. 0,0045	0,441
$Ca(NO_3)_2$	ca. 0,0047	0,450
$CaCl_2$	ca. 0,005	0,438
KCl	zwischen 0,0025 bis 0,0046	0,495.

Ebenfalls anschließend an die obige Arbeit von Steele geben R. Abegg und W. Gaus in einer Arbeit Beiträge zur Theorie der direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten[1] einige Ergänzungen zu der Steeleschen Methode. Wie aus den Versuchen von Steele hervorgeht und sich auch aus theoretischen Überlegungen ergibt, stellt sich bei gegebenen Versuchsbedingungen ein bestimmtes Verhältnis der Konzentrationen beider Salze in unmittelbarer Nähe der Grenzschicht ein. Ist die Konzentration der Lösung, die hinterherwandern soll, zu klein, also z. B. die Konzentration des Indikatorsalzes in der Gelatine, so muß, bevor die Wanderung der Grenzschicht beginnt, der Strom im Indikatorelektrolyten die nötige Konzentrationserhöhung zustande bringen. Dadurch wird die Beobachtung des Wanderungsverhältnisses fehlerhaft. Die Konzentration des Indikatorgelees soll deshalb der Konzentration des Mittelelektrolyten mindestens äquivalent sein.

Kehrt man den ganzen Versuch um, d. h. schichtet man zwei geeignete Elektrolyte aufeinander und elektrolysiert, so wandern die Grenzen auseinander. So entsteht z. B. zwischen den Elektrolyten LiCl und $NH_4C_2H_3O_2$ durch die Elektrolyse eine an Dicke fortwährend zunehmende Schicht von $LiC_2H_3O_2$. Die beiden Grenzschichten bleiben scharf, weil das langsamere $Li^{\cdot}$- dem schnelleren $NH_4^{\cdot}$-Ion und das langsamere $C_2H_3O_2'$- dem schnelleren Cl'-Ion nachwandert. Dabei stellt sich automatisch die Konzentration so ein, daß das Verhältnis der Grenzverschiebungen dem Konzentrationsverhältnis der beiden Außenelektrolyten proportional ist; der Proportionalitätsfaktor stellt das Verhältnis der Überführungszahlen der beiden beweglicheren Ionen in den Außenelektrolyten dar.

Die mangelhafte Übereinstimmung zwischen den Steeleschen Zahlen und den Hittorfschen führen Verff. darauf zurück, daß der

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 737—745.

Strom außer dem Ionentransport auch noch das Salz durch die Gelatineschicht kataphoretisch transportiert. Da die Dielektrizitätskonstanten von Gelee und Lösung sehr verschieden sind, so muß Lösung kataphoretisch von dem Strom durch die Gelatine getrieben werden, ähnlich, wie Hittorf es bei tierischen Membranen fand[1], und zwar wandert, wie Versuche ergaben, KCl-Lösung in der Gelatine zur Anode. Verff. konstruierten einen Überführungsapparat, bei dem der Betrag der kataphoretischen Überführung bestimmt werden konnte, und korrigierten mit den Ergebnissen die Überführungszahl für KCl, die Steele zu 0,490 gefunden hatte. Verff. fanden so die korrigierte Überführungszahl des Anions zu 0,508, in bester Übereinstimmung mit den besten Messungen nach der Hittorfschen Methode, die 0,513 ergaben. Wahrscheinlich werden alle Zahlen von Steele dadurch etwas geändert werden.

Zum Schluß beschreiben Verff. eine Vorrichtung zur Beleuchtung der wandernden Grenzschichten.

Eine andere, ganz abweichende Methode zur Messung der elektrolytischen Diffusion, der Überführungszahlen und der Beweglichkeiten der Ionen, welche die Zahlen genannter Größen ohne Erzeugung von großen Konzentrationsverschiebungen ergeben soll, beschreibt P. Straneo.[2] Zwei Zinkamalgamelektroden, die dicht übereinander stehen und zwischen sich Zinksulfat enthalten, werden eine Zeitlang mit geringen Strömen geladen, dann eine Zeitlang isoliert gelassen. Während beider Vorgänge wird von Zeit zu Zeit durch ein Voltmeter die Spannung zwischen beiden Elektroden gemessen. Aus der Kurve des Potentialanstiegs mit der Zeit der Ladung wird der schließliche stationäre Zustand zwischen Ladung und der Konvektion durch Diffusion ermittelt, aus der Kurve des Potentialabfalls mit der Zeit des Isoliertstehens das logarithmische Dekrement entnommen. Aus beiden läßt sich die Diffusionskonstante D, die Überführungszahl des Anions $\mathfrak{n}$ und der Absolutwert der Ionenbeweglichkeiten U und V berechnen. Ist i die Stärke des Ladungsstromes, n die Wertigkeit, l Abstand und q Querschnitt der Elektroden, ε das elektrochemische Äquivalent, c die Anfangskonzentration, T die absolute Temperatur und D der Diffusionskoeffizient, so ist die stationäre elektromotorische Kraft E am Schluß der Ladung

$$E = 2\,\frac{0{,}0000866}{n} \cdot \frac{T(1-\mathfrak{n})^2}{D} \cdot \frac{i \cdot l}{q} \cdot \frac{\varepsilon}{c}\ \text{Volt}$$

1) Jahrbuch 8. 179.

2) Rend. R. Acc. dei Lincei (5) 11. (I) 58—64, 171—177.

und das Dekrement im Zeitintervall Δt

$$\ln \frac{Et}{Et+\Delta t} = \frac{\pi^2}{l^2} D \cdot \Delta t;$$

ferner
$$n = \frac{U}{U+V}; \quad D = \frac{2U \cdot V}{U+V} \cdot R \cdot T.$$

Experimentelle Zahlen sind in dem Referat der Beiblätter[1], dem dies entnommen ist, nicht angegeben.

Um die noch immer nicht ganz sicher bekannte Beweglichkeit des Wasserstoffions genauer zu bestimmen, haben A. A. Noyes und G. V. Sammet Leitfähigkeitsmessungen von HCl-Lösungen und Überführungsmessungen bei den Temperaturen 10°, 20° und 30° gemacht.[2] Für letztere benutzten sie die von Noyes angegebene Methode.[3] Als Kathode diente Platin, als Anode Silber, welches den Vorteil hat, mit dem Anion eine schwerlösliche Verbindung zu liefern. Verff. beschreiben zunächst genauer die Methode und die Einzelheiten der Ausführung und der Analyse. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt; die einzelnen Werte sind Mittelwerte aus einer großen Reihe von Versuchen.

Lösung	Temperatur	Überführungszahl	Mittl. Abweichung
$^1/_{20}$ molar HCl	20°	165,69	0,24
$^1/_{60}$ " "	20°	167,43	0,25
$^1/_{180}$ " "	20°	167,1	0,3
$^1/_{60}$ " "	10°	158,62	0,15
$^1/_{60}$ " "	30°	177,34	0,16

Um zufällige Verunreinigungen der Säuren zu eliminieren, wurden drei verschiedene Sorten benutzt, von denen jede für sich sehr sorgfältig gereinigt wurde, aus Handelssäure, aus Chlornatrium und durch Absorption von HCl-Gas hergestellt. Sie gaben übereinstimmende Werte. Die Zahlen für die Überführung sind außerdem — wieder in guter Übereinstimmung miteinander — sowohl aus den Konzentrationen der H˙-, wie auch der Cl′-Ionen berechnet. Die Temperaturkonstanz betrug 0,02°, da der Temperaturkoeffizient nur 0,6 % pro Grad beträgt, ist diese Konstanz vollkommen genügend. Der Einfluß der Verdünnung verschwindet von $^1/_{60}$ Normalität ab, so daß der Wert 167 für 20° bis zu unendlicher Verdünnung hin richtig sein dürfte.

1) **27**. 261.

2) Journ. of Amer. chem. Soc. **24**. 944—968 (1902); Zeitschr. f. physik. Chem. **43**. 49—74.

3) Jahrb. **8**. 182.

Es war das zu erwarten, da der undissoziierte Teil bei $^1/_{60}$ n. HCl nur 6 % beträgt.

Leitfähigkeitsmessungen ergaben folgendes:

Temperatur	Verdünnung	Leitfähigkeit	Molare Leitfähigkeit I	Molare Leitfähigkeit II	Änderung pro 10° I	Änderung pro 10° II
10	57,84	0,01994	316,4	319,1		
20	57,84	0,02375	377,6	379,9	62,1	60,8
30	57,84	0,02747	437,6	439,5	60,0	59,6
10	251,8	0,004662	322,1	324,5		
20	252,3	0,005553	384,4	386,3	62,3	61,8
30	252,8	0,006426	445,7	446,9	61,3	60,6

In der Tabelle sind unter II die von Kohlrausch und Déguisne erhaltenen Werte zum Vergleich angeführt. Kohlrausch hat bei der Berechnung der Beweglichkeit des Chlorions aus Chlorkalium den Überführungswert 0,503 zugrunde gelegt. Neuere Messungen von Bein (0,5051), Jahn und Bogdan (0,5032), Steele und Denison (0,5044) deuten darauf, daß der Wert 0,5044 der richtige ist. Rechnet man damit die Beweglichkeiten des Chlors aus, so ist

	10°	20°	30°
Cl'	54,5	68,5	83,3
$H^{\cdot} + Cl'$	343,6	409,1	469,7.

Diese Werte für $H^{\cdot} + Cl'$ kann man nun mit Hilfe der oben gemessenen Temperaturkoeffizienten aufeinander umrechnen. Man erhält dann schließlich

	10°	18°	20°	25°	30°
$H^{\cdot} + Cl'$	343,2	395,5	408,5	440,7	472,4
$H^{\cdot}$	288,7	329,8	340,0	364,9	389,1.

Der wahrscheinliche Fehler beträgt 0,25 %, der höchste Fehler 0,8 %. Der Wert für 18°, 330, stimmt um 3,8 % nicht mit dem von Kohlrausch angenommenen Wert. Vielleicht beeinflussen die Verunreinigungen des Wassers die Leitfähigkeitsmessungen, worüber Verff. neue Versuche in Aussicht stellen.

W. Nernst und E. H. Riesenfeld entwickeln in einer Arbeit Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel[1] die Theorie des Vorganges, den sie im Vorjahre beschrieben haben[2], mathematisch.

---

1) Ann. d. Phys. (4) 8. 600—608.

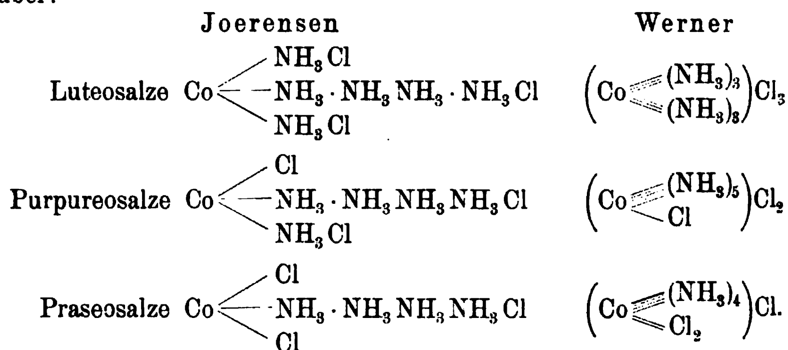
2) Jahrb. 8. 296.

E. H. Riesenfeld schließt daran einige Messungen der Überführungszahl einiger Salze in Phenol[1], von denen die Messung an KJ bereits im vorigen Jahre[2] beschrieben wurde. KJ, KCl und KBr haben im Phenol die gleiche Überführungszahl 0,81, diejenige von LiCl ist 0,77. Das Verhältnis der Überführungszahlen der einzelnen Salze in Phenol ist gleich dem im Wasser, die Zahlen selber sind aber erheblich höher.

Zu diesen Arbeiten macht W. Hittorf eine Bemerkung[3], die sich auf die Ansicht der Verff. bezieht, daß sich die Konzentrationsänderungen, die Hittorf bei Messungen der Überführungszahlen mit gewissen Membranen bemerkt hat, ebenfalls mit Hilfe obiger Theorie erklären lassen. Die Membran sei in Wirklichkeit kein anderes Lösungsmittel, was Riesenfeld annimmt, sondern das Lösungsmittel sei das in ihr enthaltene Wasser. Zur Prüfung benutzte Hittorf eine dicke Gelatineschicht als Diaphragma und stellte fest, daß in ihr die Überführungszahl unverändert bleibt. An $CdCl_2$ fand er z. B. mit Gelatinediaphragma für die Überführungszahl des Chlors 0,551, während man ohne dasselbe 0,564—0,568 findet.

In einer Veröffentlichung Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen beschreibt Robert Kremann[4] eine Anzahl von qualitativen Überführungsversuchen, mit denen er einige unentschiedene Konstitutionsstreitfragen zu entscheiden sucht.

1. Kobaltaminsalze. Über die Konstitution dieser durch Oxydation stark ammoniakalischer Kobaltsalzlösungen enstehenden Salze stehen sich die Ansichten von Joerensen und Werner gegenüber:



1) Ann. d. Phys. (4) 8. 609—615.
2) Jahrb. 8. 296.
3) Ann. d. Phys. (4) **9**. 243—245.
4) Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**. 87—95.

Für Werners Anschauungen sprechen u. a. die Leitfähigkeitsmessungen, nach denen das Luteosalz drei, das Purpureosalz zwei und das Praseosalz ein Ion abspaltet. Dann müßte aber bei diesen drei Salzen das Kobalt im Kation zur Kathode, in dem Diaminkobaltkaliumnitrat $\left(Co \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (NO_2)_4 \end{matrix}\right) K$ dagegen zur Anode wandern, während nach Joerensens Auffassung in allen vier Fällen das Kobalt im Kation sein muß. Die Wernersche Auffassung bestätigte sich. Ferner muß bei den Purpureo- und Praseosalzen Chlor mit zur Kathode wandern; auch dies war der Fall.

2. Methylorange. Hier gaben die Versuche keine einwandsfreie Erklärung, da die Grenzschicht zwischen der gefärbten Methylorange enthaltenden Flüssigkeit und einer anderen, darüber geschichteten in stark saurer Lösung konstant stehen blieb, in alkalischer und schwach saurer Lösung aber der Anode zuwanderte.

3. Salze einer kupferphosphorigen Säure, z. B. $CuNaPO_3$, welche entstehen, wenn man einem Cu-Salz etwas phosphorige Säure und dann NaOH im Überschuß zusetzt. Hier will Verf. entscheiden, ob man es mit dem Na-Salz einer kupferphosphorigen Säure zu tun hat, oder mit einem Doppelsalz. Da Cu zur Anode wandert, schließt er auf das erstere. Der Schluß ist wohl nicht ganz berechtigt, denn der Unterschied, den Verf. zwischen einem Komplexsalz und einem Doppelsalz konstruiert, ist faktisch nicht vorhanden. Wenn zwei Metalle ein solches Salz bilden, so ist stets das edlere von ihnen im Anion vorhanden (vorausgesetzt, daß nicht bis zum völligen Zerfall verdünnt ist). Daß es in diesem Falle zufällig das Kupfer war, liegt daran, daß sein Partner, das Natrium, soviel unedler ist. In einem Salze $AgCuPO_3$, wenn es ein solches gäbe, würde sicher fast nur das Kupfer Kation sein, und man es nicht mit kupferphosphorigsaurem Silber, sondern mit silberphosphorigsaurem Kupfer zu tun haben. Der vierte Versuch betrifft Chrom- und Zinkhydroxyd in Alkalien. Nach Herz und Fischer (S. 151) soll Chromhydroxyd in Alkalien kolloidal gelöst sein. Überführungsversuche ergaben aber, daß Chrom zur Anode wandert, so daß man Vorhandensein von $K_2Cr_2O_2$, d. h. Cr_2O_2'-Ionen annehmen muß. Daß das Chromoxyd nicht mit dem Alkali durch eine Membran hindurch in Wasser hinein diffundiert, liegt daran, daß in reinem Wasser das Chromit unbeständig ist, also in der Membran schon hydrolytisch zerfällt. Benutzt man statt des Wassers auf der anderen Seite der Membran Alkali, so diffundiert das Chromhydrat mit. Auch in einer mit Kalilauge bis zur Auflösung des Niederschlages versetzten $ZnSO_4$-Lösung wandert das Zink zur Anode.

Dielektrische Leitfähigkeit.

P. Drude[1] beschreibt Verbesserungen an seinem Apparat zur Bestimmung von DEK mit schnellen Schwingungen. Die wesentliche Neuerung ist die, daß zur Speisung der Funkenstrecke des Erregers statt eines Induktoriums ein Teslatransformator benutzt wird. Dadurch erzielt man höhere Spannungen in dem schwingenden System und die Vakuumröhre spricht deshalb präziser an. Zweckmäßige Dimensionen der Induktorien und Transformatoren werden für den praktischen Gebrauch angegeben.

K. Kießling[2] benutzt in ähnlicher Weise wie V. v. Lang[3] eine der Quinckeschen Interferenzröhre analoge Vorrichtung zur „Bestimmung von Brechungsexponenten durch Interferenz elektrischer Wellen an Drähten".

Diese Anordnungen unterscheiden sich z. B. von der Drudeschen prinzipiell dadurch, daß hier nicht stehende sondern fortschreitende Wellen zur Verwendung kommen. Jeder der Sekundärdrähte eines Blondlotschen Wellenerregers wird in der aus der Fig. 29 ersichtlichen Weise geteilt. Die Bügel A und B sind posaunenartig ausziehbar.

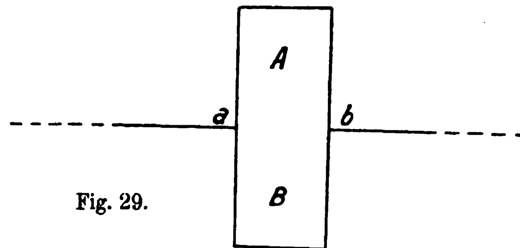


Fig. 29.

Haben A und B gleiche Länge, so haben die an A und B fortgepflanzten Wellen bei ihrem Zusammentreffen am Vereinigungspunkt b keine Phasendifferenz. Wird nun B in eine Flüssigkeit getaucht, so tritt eine Phasendifferenz ein, die durch Ausziehen von A zum Verschwinden gebracht werden kann. Die Einstellung erfolgt auf maximales Leuchten eines an geeigneter Stelle über die Sekundärdrähte gelegten Vakuumrohrs. Aus der Dicke des Dielektrikums und der Verschiebung von A läßt sich dann in einfacher Weise der elektrische Brechungsexponent des Dielektrikums berechnen. Messungen an verschiedenen Substanzen zeigen die Brauchbarkeit der Methode, die auch für feste Körper anwendbar ist. Untersuchungen an Mischungen von Pulvern mit Luft oder mit Flüssigkeiten ergaben, daß die Resultate durch die Mischungsformel:

---

1) Ann. d. Phys. **8**. 336; auch Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 635.

2) Dissert. Greifswald 1902.

3) Wied. Ann. **57**. 340 (1896).

$$P\frac{n-1}{d} = p_1\frac{n_1-1}{d_1} + p_2\frac{n_2-1}{d_2}$$

und durch die Mascart-Joubertsche Formel

$$n^2 = n_2^2 \frac{n_1^2 + 2n_2^2 - 2h(n_2^2 - n_1^2)}{n_1^2 + 2n_2^2 + h(n_2^2 - n_1^2)}$$

(h ist die relative Raumerfüllung.)

ziemlich gut dargestellt werden konnten. Die Klausius-Mossottische Formel ließ sich an einem erstarrten Gemisch von Paraffin mit Zn-Staub verifizieren.

J. Billitzer[1] gibt „eine einfache Methode zur direkten Bestimmung von DEK" an, die zur schnellen Orientierung über die ungefähre Größe der DEK dienen kann, sowohl für feste Körper als auch für Flüssigkeiten. In einem inhomogenen Felde bewegen sich Körper, deren DEK größer ist, als die des umgebenden Mediums nach Stellen größerer Feldstärke. Hängt man also ein kleines Stück eines festen Dielektrikums leicht beweglich in einer isolierenden Flüssigkeit zwischen zwei drahtförmigen Elektroden auf, so beobachtet man nur dann keine Bewegung beim Erregen eines starken Feldes zwischen den Drähten, wenn die DEK der Umgebung der des Körpers gleich gemacht ist. Durch systematische Änderung der DEK der Flüssigkeit läßt sich die DEK des festen Körpers zwischen zwei Grenzen einschließen. Als dielektrische Flüssigkeiten dienen Mischungen von Hexan und Aceton, deren DEK sich zwar nicht aus der Mischungsregel berechnen lassen, aber von H. Ehrenhaft[2] experimentell bestimmt sind.

J. Kossogonoff[3] beschreibt in einer Abhandlung „Zur Frage der Dielektrika" eine neue Methode zur Bestimmung von elektrischen Brechungsquotienten. Ein mit parabolischem Hohlspiegel armierter Righischer Erreger sendet ein Bündel paralleler Strahlen aus. Die eine Hälfte dieses Bündels durchläuft ein Dielektrikum der Schichtdicke a, die andere dasselbe Dielektrikum der Schichtdicke $a + b$. Die Strahlen der beiden Hälften erleiden gegeneinander eine Phasenverschiebung, die von der Größe von b und dem elektrischen Brechungsquotienten sowie der Wellenlänge abhängig ist. Durch einen zweiten Hohlspiegel wird das Strahlenbündel auf einen Kohärer vereinigt, wobei je nach der Größe von b Interferenzen in der Brennlinie des zweiten Spiegels auftreten können. Durch Änderung von b erhält man Maxima und Minima der Kohärerwirkung, woraus die

1) Wien. Anz. 108; Ber. d. Wien. Akad. **111**. 814; Physik. Zeitschr. **4**. 261.
2) Wien. Anz. 320.
3) Physik. Zeitschr. **3**. 207.

Brechungsquotienten berechnet werden können. Es wurden Wellen von 1,92 — 9,04 cm Länge verwandt, die dadurch möglichst homogen gemacht wurden, daß die Spiegel nicht aus einer zusammenhängenden Metallfläche, sondern aus einzelnen Resonatorstreifen hergestellt waren. Welche Genauigkeit der Absolutwerte die Methode zu erreichen gestattet, ist leider aus der Arbeit nicht zu ersehen, da nur Substanzen wie Petroleum, Terpentin und ähnlich schlecht definierte Flüssigkeiten untersucht wurden. Aus der gleichzeitigen Bestimmung des optischen Brechungsquotienten ergab sich für flüssiges Paraffin, Petroleum, Oleum Naphthae, Terpentin und Benzin schwache normale, für Rizinusöl schwache anomale Dispersion.

K. Wildermuth[1] hat die „Absorption elektrischer Schwingungen in Flüssigkeiten“ gemessen. Die Methode, ein elektrisches Analogon zu der Erscheinung der Farben dünner Blättchen, beruht darauf, daß mit Hilfe eines Thermoelementes die Intensität von elektrischen Wellen untersucht wird, die an zwei 12 m langen Paralleldrähten entlang laufen. Die Drähte durchsetzen eine Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit von variierbarer Länge. Aus dieser Länge und der Intensität der Schwingungen läßt sich nach im Auszuge nicht wiederzugebenden theoretischen Überlegungen Brechungsquotient und Absorptionsindex berechnen. Bei einer Wellenlänge von 63 cm verhalten sich wässerige $NaCl$ und $CuSO_4$-Lösungen normal; d. h. der Absorptionsindex entspricht der gewöhnlichen Leitfähigkeit. Alkohole zeigen anomale Absorption, deren Größe mit den Drudeschen[2] Werten gut übereinstimmt. Für Wellen von 22 cm Länge zeigt auch Wasser anomale Absorption.

P. Eversheim[3] untersuchte die „Leitfähigkeit und DEK von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt.“ Die Arbeit bildet teilweise eine Fortsetzung Hagenbachscher[4] Versuche. Verf. bestimmt nach der Nernstschen Methode zugleich Leitfähigkeit und DEK. Als Meßgefäß dient ein System von koaxialen Platinzylindern, die in ein starkwandiges, druckfestes Glasgefäß eingeschmolzen sind. Untersucht wurden:

SO_2 und Lösungen von KCl, KBr, KJ, RbJ in SO_2
$(C_2H_5)_2O$ und Lösungen von HCl in $(C_2H_5)_2O$
C_2H_5Cl und Lösungen von $HgCl_2$ in C_2H_5Cl.

1) Tübinger Diss.; Ann. d. Phys. **8**. 212.
2) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **23**. 267, 1897.
3) Bonner Diss.; Ann. d. Phys. **8**. 539.
4) Jahrb. **7**. 287; **8**. 162.

Leitfähigkeit und DEK nehmen kurz vor dem absoluten Siedepunkt stark ab, doch scheinbar ohne Unstetigkeit. Die nach der Formel von Clausius-Mossotti berechneten DEK weichen bei SO_2 bis zu 12%, bei C_2H_5Cl bis zu 20% von den beobachteten Werten ab.

E. van Aubel[1] prüft das „Maxwellsche Gesetz $n^2 = k$ an einigen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen" nach Messungen von Schlundt[2], Löwenherz[3] und einigen Angaben aus den Tabellen von H. Dufet. Die Maxwellsche Beziehung ist nirgends erfüllt. Bei Nitroverbindungen, Nitraten, Aminen und Nitrilen sinken in homologen Reihen die DEK mit zunehmendem Molekulargewicht, während die optischen Brechungsquotienten wachsen. Es werden also mit wachsendem Molekulargewicht die Abweichungen vom Maxwellschen Gesetz kleiner.

A. de Forest Palmer[4] hofft „DEK von Elektrolyten" mit Hilfe einer Art von elektrometrischen Methode bestimmen zu können. Vorderhand war die Messung nur bei sehr verdünnten Lösungen möglich und ergab das aus den Messungen von Drude[5] schon bekannte Resultat, daß die DEK verdünnter Lösungen nicht wesentlich von der des reines Wassers verschieden sein kann.

K. Fellinger[6] untersucht die DEK von Krystallen. Ein dielektrischer Körper sucht sich in einem homogenen elektrischen Felde so zu orientieren, daß der gesamte dielektrische Widerstand ein Minimum wird. Ein Ellipsoid wird sich also mit seiner großen Achse in die Richtung der Kraftlinien einstellen. Wird ein dielektrischer Körper nun in einem elektrischen Felde von bekannter Feldstärke so aufgehängt, daß seine Längsachse einen Winkel von 45° mit den Kraftlinien bildet, so kann man aus der Drehung, die er erfährt, seine DEK berechnen. Um etwaige statische Ladungen der Krystalle, die sich durch Bestreichen mit einer Flamme oft nur unvollkommen entfernen lassen, unschädlich zu machen, benutzt man zweckmäßig ein Wechselfeld. Dies wurde von einer gewöhnlichen Wechselstrommaschine zwischen den Platten eines Kohlrauschschen Kondensators erzeugt (20—45 Volt/cm). Die Kristalle kamen als Stäbchen oder Scheiben zur Verwendung. Die DEK nach verschiedenen Richtungen waren

---

1) Compt. rend. **134**. 1050.
2) Journ. of phys. Chem. **5**. 503, 1901, Jahrb. **8**. 190.
3) Zeitschr. phys. Chem. **6**. 558, 1890.
4) Phys. Rev. **14**. 38.
5) Ann. d. Phys. **59**. 17 (1896), dagegen Smale ib. **60**. 625 (1897).
6) Münchener Diss.; Ann. d. Phys. **7**. 333.

immer verschieden, häufig waren die Unterschiede sehr groß. Z. B. findet Verf. für Baryt nach verschiedenen Richtungen $\varepsilon = 7{,}0$ bezw. $\varepsilon = 10{,}1$ für Arogonit $\varepsilon = 6{,}0$ bezw. $\varepsilon = 9{,}1$.

W. Schmidt[1] bestimmt „DEK von Kristallen mit elektrischen Wellen" unter Benutzung einer von P. Drude[2] zur Messung von Selbstinduktionskoeffizienten verwendeten Methode. Ein Schwingungssystem II, bestehend aus einem durch zwei Paralleldrähte und die Brücke *B* geschlossenen Kondensator C_2 wird dadurch auf Resonanz mit dem Erregersystem *I* abgestimmt, daß die Brücke *B* solange

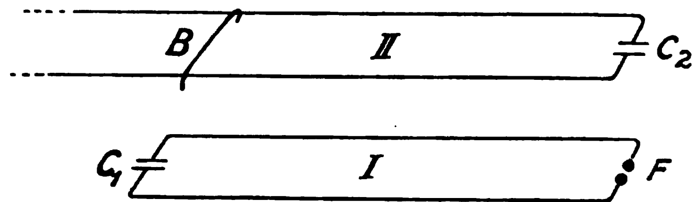


Fig. 30.

verschoben wird, bis eine über *II* gelegte Vakuumröhre maximal leuchtet. Wegen der schwachen Koppelung der beiden Systeme ist die Resonanz sehr scharf ausgeprägt. Der Kondensator C_2 wird mit einer Flüssigkeit gefüllt, deren DEK der des zu untersuchenden Kristalls nahe kommt. Die Brücke *B* muß nun, wenn auf Resonanz eingestellt war, um einen bestimmten Betrag verschoben werden, wenn der Kristallschliff zwischen den Platten des Kondensators in die Kondensatorflüssigkeit eingetaucht wird. Durch Anwendung von mehreren Flüssigkeiten, deren DEK teils größer, teils kleiner sind als die des Kristalls, erhält man für die Einstellungen der Brücke *B* als Funktion der DEK der Flüssigkeit eine Kurve, die die Kurve der Einstellungen ohne Kristallplatte in einem Punkte schneidet, der der DEK des Kristalls entspricht.

Nur für Schwefel erwies sich das Maxwellsche Gesetz erfüllt. Alle anderen Kristalle zeigten große Abweichungen. Die Unterschiede der DEK nach verschiedenen Richtungen betragen bis zu 50%.[3] Die DEK stimmen mit den von anderen Beobachtern erhaltenen Werten befriedigend überein. Das interessanteste Resultat

---

1) Ann. d. Phys. **9**. 919.
2) Ib. **9**. 293, 590, 611.
3) Vgl. die oben erwähnte Arbeit von Fellinger.

ist jedenfalls die Beobachtung abnorm hoher DEK. Es war für Rutil ⊥ opt. Achse ε = cca 89, für Rutil // opt. Achse ε = cca 173, für Pyromorphit ε = cca 150. Ein Bedenken kann man übrigens gegenüber diesen großen DEK haben: bei den Messungen mit Wellenlängen von einigen Metern Länge könnte eine starke anomale Absorption die hohen Werte vortäuschen. Aus der Publikation ist nicht zu sehen, ob Verf. sich, etwa durch Variation der Wellenlänge, davon überzeugt hat, daß keine anomale Absorption vorliegt. Gerade bei der hier verwendeten Einsenkmethode können schon aus einer geringen Absorption große Fehler entstehen.[1]

J. Curie und P. Compan[2] haben „DEK bei niedrigen Temperaturen" gemessen. Die nach einer elektrometrischen Methode untersuchten festen Substanzen (Glas, Hartgummi, Glimmer, Quarz) zeigen dasselbe Verhalten: die DEK nehmen mit sinkender Temperatur linear ab. Die DEK des verwendeten Glases nahm z. B. zwischen + 13° und — 185° ab von 7,59 auf 6,49. Wie besondere Versuche zeigten, hört bei niedriger Temperatur die Rückstandsbildung bei Glas auf, so daß das Glas von etwa — 30° an als ideales Dielektrikum betrachtet werden kann. Da die Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur stark abnimmt, so war dies Resultat auch wohl zu erwarten.

P. L. Mercanton[3] untersucht die Energieverluste in einem Dielektrikum im Wechselfelde. Die Methode ist folgende: Ein Kondensator wird durch einen (mittels eines besonderen Apparates erzeugten) sehr langsamen Wechselstrom geladen. Durch einen zweckmäßig eingerichteten Stromschlüssel kann die Verbindung mit dem Kondensator automatisch bei jedem beliebigen Instantanwerte der Wechselstromspannung unterbrochen und der Kondensator durch ein ballistisches Galvanometer entladen werden. Es zeigt sich nun, daß die Ladung des Kondensators zu klein wird, wenn im ansteigenden Ast der Wechselstromspannung beobachtet wird, anderenfalls zu groß. Durch Konstruktion einer Art von Hysteresisschleife läßt sich der Energieverlust berechnen. Größere Energieverluste wurden gefunden bei gewissen Gläsern und Mischungen von Paraffin mit Ruß, und Paraffin mit trockenem Eis. Mischungen von Paraffin mit Kohle, Aluminiumpulver, Graphit, Schwefel, Kolophonium erwiesen sich als ideale Dielektrika. Der Energieverlust ist abhängig von der Perioden-

---

1) K. F. Löwe, Wied. Ann. **66**. 390, 582.
2) Compt. rend. **134**. 1295.
3) Journ. de Phys. **1**. 33.

zahl, eine Mischung von Ruß mit Paraffin zeigte bei einer Schwingungsdauer von 3 Sekunden ein Maximum.

In einer Abhandlung von H. Gädecke[1] wird die „Elektrizitätsleitung durch isolierende Flüssigkeiten" untersucht. In Gasen erreicht bekanntlich bei zunehmender Elektrodenspannung die Stromstärke einen Grenzwert. Bei Erreichung dieses „Sättigungsstromes" werden pro Sekunde soviel Ionen durch den Strom vernichtet, wie gebildet werden. Es fragt sich nun, ob ähnliche Erscheinungen, d. h. eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz, auch in Flüssigkeiten auftreten können.[2] Andererseits vertritt Quincke[3] die Auffassung, daß in sehr schlechten Leitern neben einer elektrolytischen Leitung eine konvektive vorhanden sei. Verf. bestimmt den Potentialverlauf zwischen zwei auf hohe Potentialdifferenz geladenen Elektroden in CS_2, C_6H_6, und einigen anderen Substanzen. Er findet einen sehr starken Abfall des Potentials in der Nähe der Elektroden, während in der Mitte zwischen beiden Elektroden das Gefälle viel kleiner ist; das würde die Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes bedeuten, doch scheint bei den Messungen die von Warburg[4] beobachtete „elektrische Selbstreinigung" eine Rolle zu spielen, da die angewandte Methode so geringfügige Verunreinigungen, wie nötig sind, die Beobachtungen zu entstellen, wohl nicht auszuschließen gestattete.

Chemische Energie und elektrische Energie.

Ergochemie und Theorie der Stromerzeugung.

Freie Energie chemischer Vorgänge. — Th. W. Richards betrachtet in den drei Arbeiten: I. Die mögliche Bedeutung der Änderung des Atomvolums[5], Die Bedeutung der Änderung des Atomvolums: II. Die wahrscheinliche Wärmequelle chemischer Verbindungen und eine neue Atomhypothese[6], III. Die Beziehung zwischen Änderung der Wärmekapazität

1) Dissert. Heidelberg 1901.
2) Vgl. W. Kaufmann, Physik. Zeitschr. 1. 23. 1900.
3) Wied. Ann. 28. 550. 1886.
4) Jahrb. 8. 189.
5) Zeitschr. f. physik. Chem. 40. 169—184.
6) Ib 40. 597—610.

und Änderungen der freien Energie, Reaktionswärme, Volumänderung und chemischen Affinität[1], die Beziehungen zwischen Wärmetönung von Reaktionen und Kompressibilität der Komponenten, sowie zwischen Änderung der spezifischen Wärme und freier Energie. Sein Gedankengang ist folgender.

Die Kompression der Stoffe kann zwei Ursachen haben: äußeren Druck und innere Anziehung oder Affinität. Bringt man zwei Stoffe zur Vereinigung, so muß die Affinität der gleichartigen Atome gelöst werden, und somit eine eventuell damit zusammenhängende Kompression aufgehoben werden, ehe die gegenseitigen Affinitäten der verschiedenen Moleküle in Wirksamkeit treten und ihrerseits eine neue Kompression hervorrufen können. Für Mischungen von Flüssigkeiten liegen viele Beobachtungen über Volumveränderung beim Mischen vor, aber man kann aus allen nur das eine Gesetz ableiten, daß ähnliche Flüssigkeiten eine geringere Volumänderung beim Mischen zeigen, als unähnliche. Vergleicht man ferner die Molekularvolumina von Oxyden mit der Summe der Atomvolumina von Metall und Sauerstoff, so ergibt sich, daß die Änderung des Volumens, d. h. die Kontraktion bei der Oxydbildung sehr verschieden sein kann. Z. B.

	Metallvolumen	Oxydvolumen	Überschuß
2 Ag	20,55	31,55	+ 11,00
2 Na	47,4	22,6	— 24,8

Das Atomvolumen der Stoffe ist also in den Verbindungen ein anderes als in freiem Zustande, d. h. das Atomvolumen eines Stoffes ist keine Konstante, sondern hängt von der Umgebung ab, worauf schon Horstmann hingewiesen hat. Den Überschuß kann man als ein Maß der Affinitätsverschiebung ansehen; für ihn kommen dann in Betracht die Selbstaffinität des Sauerstoffs, die konstant ist, die des Metalles und die Affinität des Sauerstoffs zum Metall. Letztere zu messen ist noch nicht gelungen. Über die Selbstaffinität des Metalles kann man sich folgenderweise ein Bild machen. Erwärmt man das Metall, so dehnt es sich aus, d. h. die Wärme überwindet die Kontraktion durch Selbstaffinität. Ist dv die Volumzunahme bei einer Temperaturerhöhung gleich dt, so ist die Arbeit, die gegen den Affinitätsinnendruck P geleistet wird $Pdv = Cdt$, worin C die Wärmekapazität, Cdt also die in Form von Wärme zugeführte Arbeit ist. P wird sicher außer durch die Affinität noch durch andere Nebenerscheinungen beeinflußt, ist auch nicht unabhängig vom

1) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences **38**. 293—317; Zeitschr. f. physik. Chem. **42**. 129—154.

Volum, so daß obige Gleichung nur für geringe Änderungen gilt; doch dürfte P mit der Selbstaffinität parallel gehen, wenn es auch kein absolut genaues Maß für sie ist. Die Kontraktion bei der Oxydbildung von Hg und Zn ist nahe gleich. Würde man die Kontraktion durch Selbstaffinität nicht in Betracht ziehen, so würde man folgern müssen, daß beide gleiche Affinität zum Sauerstoff haben. Nun ist aber der Ausdehnungskoeffizient beim Hg viel größer als beim Zn; setzt man diesen in Rechnung, so ergibt sich die viel größere Kontraktion bei der ZnO-Bildung und die größere Affinität des Zinks zum Sauerstoff. Verf. stellt eine Reihe von P-Werten für verschiedene Metalle zusammen; es scheint ein Zusammenhang zwischen Kompression der Stoffe und ihrer Tendenz, sich miteinander zu verbinden, zu bestehen. Verf. stellt die Volumkontraktion bei der Chlorid- und Hydroxydbildung auf. Für Hydroxyd gilt:

	Atomvolumen des Metalles	Molekularvolumen des Hydroxyds	Überschuß
Ag . . .	Das Hydroxyd ist äußerst instabil.		
$^1/_2$ Hg . .	Existenz des Hydroxydes zweifelhaft.		
$^1/_2$ Cu . .	Hydroxyd nicht ohne Zersetzung zu trocknen.		
$^1/_2$ Co	3,16	12,67	+ 9,51
$^1/_2$ Cd	6,47	15,25	+ 8,78
$^1/_2$ Mg	7,0	12,90	+ 5,90
$^1/_2$ Sr	17,3	17,0	— 0,3
Na	23,7	18,80	— 4,9
K	45,7	27,5	— 18,2

Dieselbe Reihenfolge, wie der Überschuß, hat aber auch die elektrolytische Lösungstension. Die Lösungstension der Metalle scheint demnach im Zusammenhang zu stehen mit dem Betrage, um welchen die Affinität des Metalles für Hydroxyd größer ist als die Selbstaffinität, und somit scheint auch ein Zusammenhang des Potentials mit der Intensität der Atomkompression zu existieren. Daraus wäre zu folgern, daß die Bildung des Metallions im Wasser mit der Affinität des Metalles für Wasser in Beziehung steht. Ist eine solche Affinität vorhanden, dann muß die Auflösung von Salz im Wasser eine Kontraktion hervorrufen, was bekanntlich meist der Fall ist. Ferner muß die Lösungstension der Metalle von der Natur des Lösungsmittels abhängig sein.

Müller-Erzbach fand[1], daß die Wärmetönung bei der Chloridbildung aus Metallen einen ähnlichen Verlauf hat, wie die Kontraktion

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**. 217, 2043; Wied Ann. **13**. 522 (1881).

bei dieser Reaktion. Dieser Parallelismus ist sehr ausgeprägt bei den Chloriden, wie Verf. an einer Tabelle und Kurventafel von 18 Metallen zeigt, ebenso bei der Jodidbildung, noch deutlicher bei der Bromidbildung oder der Vereinigung von Kalium mit den verschiedenen Halogenen. Folgende Fig. 31 enthält als Ordinaten die Werte der Bildungswärmen in Kilojoule (obere Kurve) und die Kontraktionen (untere Kurve) bei der Reaktion. Die Arbeit aber, welche man zu einer mechanischen Kompression aufwenden müßte, wie sie bei der Bildung eines festen oder flüssigen Stoffes aus zwei anderen eintritt, ist angenähert proportional der abgegebenen Wärme. Ob

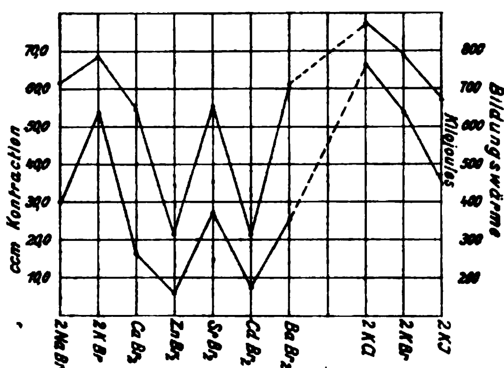


Fig. 31.

dieser Parallelismus Gleichheit bedeutet, kann jetzt noch nicht beantwortet werden. Man müßte die Kompressibilität sämtlicher beteiligter Stoffe bei verschiedenen Drucken kennen und in Rechnung setzen. Verf. ist mit seinen Schülern an solchen Messungen beschäftigt. Vorläufig hat sich das sehr wahrscheinliche Resultat ergeben, daß die Hauptursache der Bildungswärme chemischer Verbindungen die bei Reaktion des Stoffes geleistete Kontraktionsarbeit ist, da nach Anbringung einer Korrektion, die der Kompressibilität Rechnung trägt, die Annäherung erheblich besser wird, als sie nach Fig. 31 ist. Auch bei der Absorption, Adhäsion, allotropen Umwandlung entsprechen die abgegebenen Wärmemengen der Kompression. Nimmt man an, daß die Atome nicht als unelastische Kerne ohne gegenseitige Berührung im Raum schweben, sondern sich berühren und durch gegenseitige Attraktion ihre Gestalt ändern, d. h. kompressibel sind, so kann man damit eine Anzahl Naturerscheinungen erklären, die der gewöhnlichen Atomhypothese Schwierigkeiten bereiten.

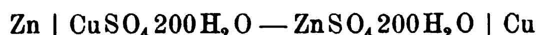
Verf. zieht nun weiter die Wärmekapazität in die Betrachtung hinein. Bei jeder Reaktion ändert sich mehr oder weniger die Wärmekapazität des Systems. Mit dieser Änderung $\varDelta K$ steht bekanntlich nach Kirchhoff der Temperaturkoeffizient der Änderung der Gesamtenergie U in Beziehung.

$$-\varDelta K = \frac{\varDelta U}{\varDelta T}.$$

Ferner hängt Temperaturkoeffizient der freien Energie A mit der Gesamtenergie zusammen nach der Formel

$$A = U \pm T\frac{dA}{dT}.$$

Nun läßt sich zeigen, daß die Wärmekapazitätsänderung auch mit der gebundenen Energie, $A - U$, in Beziehung steht; folgende Tabelle zeigt das ohne weiteres; in ihr sind die in den Überschriften genannten Größen bei Reaktionen eingetragen, die sich zu Ketten des Danielltypus:



$$Zn \mid CuSO_4 200 H_2O - ZnSO_4 200 H_2O \mid Cu$$

aufbauen lassen (gemessen von Wright und Thomson).[1]

Reagierende Stoffe	Wärmekapazitäten von $MSO_4 200 H_2O$ der reagierenden Stoffe	Wärmekapazitäten von $MSO_4 200 H_2O$ der entstehenden Stoffe	Verlust an Wärmekapazität während der Reaktion	Elektromotorische Kraft	Elektromotorische Energie	Beobachte Reaktionswärme	Gebundene Energie oder Überschuß der entwickelten Wärme über die elektromotorische Energie
	Mayer[2]	Mayer	Mayer	Volt	Kilojoule	Kilojoule	Kilojoule
$Ni + CuSO_4$	14997	14966	+ 31	0,57	111	131	+ 20
$Fe + CuSO_4$	14996	14955	+ 41	0,69	134	156	+ 22
$Zn + CuSO_4$	14996	15013	— 17	1,10	213	210	— 3
$Mg + CuSO_4$	14995	14889	+ 106	1,81	350	530	+ 180
$Fe + NiSO_4$	14967	14957	+ 10	0.12	23	24	+ 1
$Zn + NiSO_4$	14966	15016	— 50	0,53	103	81	— 22
$Mg + NiSO_4$	14966	14891	+ 75	1,24	240	400	+ 160
$Zn + FeSO_4$	14955	15015	— 60	0,41	79	57	— 22
$Mg + ZnSO_4$	14955	14890	+ 65	1,12	217	375	+ 158
$Mg + ZnSO_4$	15014	14890	+ 124	0,71	138	319	+ 181

Man sieht, daß die Zahlen in Spalte 4 und 8 sehr ausgeprägt parallel verlaufen. Es scheint also, daß in allen Fällen, wo die Wärmekapazität durch die Reaktion sich nicht ändert, die freie und Gesamtenergie gleich sind, wenn — das ist eine später zu betrachtende Beschränkung — die Wirkung des osmotischen Druckes durch Gegenüberstellen nahezu gleicher Drucke eliminiert ist. Ferner ist die Größe und das Vorzeichen des Unterschiedes zwischen den Änderungen von Gesamtenergie und freier Energie abhängig von Vorzeichen und Größe der Kapazitätsänderung. Aus diesen Sätzen und obigen Formeln folgt nun, daß auch zwischen den Temperaturkoeffizienten von freier

1) Phil. Mag. (5) **17**. 288 (1884); **19**. 1 (1885).

2) Ein Mayer = Einheit der Wärmekapazität: Grad pro Joule.

Energie $\frac{dA}{dT}$ und Gesamtenergie $\frac{dU}{dT}$ eine fundamentale Beziehung herrscht. Tatsächlich zeigt folgende Tabelle das Vorhandensein einer solchen.

	$\frac{\partial U}{\partial T}$ Mayer	$\frac{\partial A}{\partial T}$ Mayer		$\frac{\partial U}{\partial T}$ Mayer	$\frac{\partial A}{\partial T}$ Mayer
$Ni + CuSO_4$	+31	—69	$Zn + NiSO_4$	—50	+75
$Fe + CuSO_4$	+41	—75	$Mg + NiSO_4$	+75	—550
$Zn + CuSO_4$	—17	+10	$Zn + FeSO_4$	—60	+76
$Mg + CuSO_4$	+106	+620	$Mg + FeSO_4$	+65	—540
$Fe + NiSO_4$	+10	+3	$Mg + ZnSO_4$	+124	—623

Man sieht, $\frac{\partial U}{\partial T}$ und $\frac{\partial A}{\partial T}$ sind verknüpft, sie haben fast immer entgegengesetztes Vorzeichen, und wenn da seine groß ist, ist es auch das andere. Das Verhältnis[1] der Zahlen schwankt meist zwischen 1 : 0,13 bis 1 : 1,7, ist im Mittel 1 : 0,53 d. h. etwa 2 : 1. Man kann also schreiben

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -M\frac{\partial U}{\partial T};\ M = \text{ca. } 2.$$

Zeichnet man die Werte von A und U einer Reaktion als Ordinaten in ein Koordinatensystem mit der Temperatur als Abszisse, so bekommt

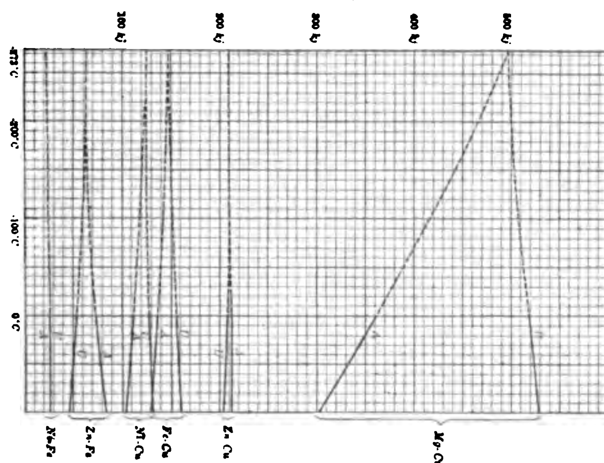


Fig. 32.

man Kurven der Form, wie in Fig. 32, die beim absoluten Nullpunkt zusammenlaufen, wie ja übrigens die Formel $A = U \pm T\frac{dA}{dT}$ fordert.

1) Es scheint, als ob bei der Tabelle starke Druckfehler unterlaufen sind, wenn dieser Schluß richtig sein soll.

Wenn man aber die Korrektion, die der zur Kapazitätsänderung verbrauchten Energie Rechnung trägt, an der freien Energie anbringt, so erhält man nicht genau die Zahlen der Gesamtenergie. Verf. unterscheidet deshalb zwischen der freien Energie und der wahren Anziehungsenergie oder Affinität, in welch letzterer alle Tendenzen enthalten sind, die eine positive Anziehung hervorrufen, wie Chemismus, Gravitation, elektrische Anziehung. Er wendet nun seine Hypothese von den kompressiblen Atomen auf die Frage an. Er kommt zu folgenden Sätzen: Die Änderung der freien Energie eines Vorganges stellt nicht tatsächlich die bei dem Vorgange wirksame Anziehungsenergie dar, wenn nicht die Wärmekapazität des Systems während der Reaktion unverändert bleibt. Bleibt sie unverändert, und sind Konzentrationseinflüsse ausgeglichen, so sind Änderung der freien Energie und der gesamten Energie gleich und von der Temperatur unabhängig, und auch beide gleich der gesamten Anziehungsenergie; ändert sich die Wärmekapazität, so muß man annehmen, daß die Anziehungsenergie zwischen beiden Energieänderungen liegt, und zwar ist die freie Energie kleiner als die Affinität, wenn sich die Wärmekapazität während der Reaktion vermindert.

Sind aber Konzentrationswirkungen vorhanden, so ist in die Energiegleichungen noch ein neuer Faktor einzuführen. Besteht der Vorgang nur in solchen Konzentrationsänderungen, die keine Reaktionswärme haben, so ist die Gleichung von Nernst anzuwenden; nimmt aber die Wärmekapazität bei solchen Vorgängen ab, wie es z. B. bei starken Elektrolyten der Fall ist, so folgt der Vorgang nicht mehr der einfachen logarithmischen Nernstschen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

In solchem Falle versagt auch das Massenwirkungsgesetz. Man muß vielmehr eine Gleichung

$$A = RT \ln \frac{c_0^{n_0} \cdots\cdots}{c^n \cdots\cdots} + U - f(KT)$$

anwenden, wofür man auch setzen kann

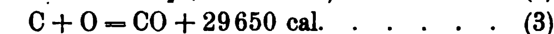
$$A = RT \ln \frac{c_0^{n_0} \cdots\cdots}{c^n \cdots\cdots} + (\mathfrak{C} - \mathfrak{P}),$$

worin $\mathfrak{C}$ den wahren, wenngleich unbekannten Wert der Anziehungsaffinität und $\mathfrak{P}$ die Arbeit darstellt, die nötig ist, um die Wärmekapazitäten zu ändern. $\mathfrak{C}$ enthält wahrscheinlich schon den Einfluß des Lösungsmittels. Da sich aber bei den meisten Reaktionen die Wärmekapazität nur sehr wenig ändert, stimmt auch so oft die

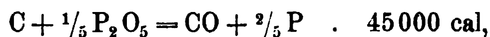
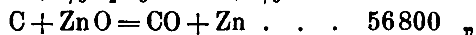
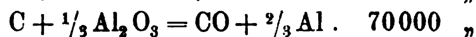
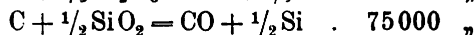
Thomsonsche Regel. Verf. gibt noch eine Tabelle, die deutlich den Parallelismus zwischen Lösungstension der Metalle, ihrer Ionisationswärme, Bildungswärme und Kontraktion bei der Hydroxydbildung zeigt.

G. Bodländer hat sich in einer Reihe von Arbeiten, von denen wir im Vorjahre schon eine erwähnten[1], das Ziel gesteckt, die ergochemischen Daten chemischer Reaktionen, besonders solcher, die in der Technik eine bedeutendere Rolle spielen, zu sammeln und zu ermitteln; es ist dies ein höchst dankenswertes Unternehmen, denn die „Energietönungen" der Reaktionen sind, weil von ihnen allein der freiwillige Verlauf der Reaktionen abhängt, von noch größerer Bedeutung als die Wärmetönungen. Im Berichtsjahre hat er in einer Arbeit: Beitrag zur Theorie einiger technischer Reduktionsprozesse[2], speziell die Reduktion von Oxyden durch Kohlenstoff betrachtet. Bei technischen Reduktionsprozessen kommen hauptsächlich die drei Reaktionen in Betracht:


$$C + 2O = CO_2 + 97650 \text{ cal}, \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

$$CO + O = CO_2 + 68000 \text{ cal}, \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

$$C + O = CO + 29650 \text{ cal}. \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Danach sollte man erwarten, daß bei der Reduktion der am schwersten reduzierbaren Stoffe hauptsächlich die erste Reaktion ins Spiel tritt, die Reduktion der Oxyde der edleren Metalle jedoch nach der dritten erfolgt. Gerade das Umgekehrte ist der Fall. Stoffe wie Phosphorsäure, Kieselsäure, Manganoxyd werden unter Bildung von Kohlenoxyd reduziert, beim Hochofenprozeß kommt hauptsächlich (2) in Betracht, während Silber-, Kupfer- und Bleioxyd nach Reaktion (1) reduziert werden. Man muß also erwarten, daß die Änderung der freien Energie gerade umgekehrte Reihenfolge bei den drei Reaktionen habe als die Wärmetönung. Eine Reihe von Oxyden geben entgegen der Thomsonschen Regel bei ihrer Reduktion eine negative Wärmetönung, sie nehmen Wärme auf, und zwar:


$$C + {}^1/_5 P_2O_5 = CO + {}^2/_5 P \quad . \quad 45000 \text{ cal},$$

$$C + ZnO = CO + Zn \quad . \; . \; . \quad 56800 \quad „$$

$$C + {}^1/_3 Al_2O_3 = CO + {}^2/_3 Al \, . \quad 70000 \quad „$$

$$C + {}^1/_2 SiO_2 = CO + {}^1/_2 Si \quad . \quad 75000 \quad „$$

Bei diesen muß also die Änderung der freien Energie das umgekehrte Vorzeichen haben als die Wärmetönung, und infolgedessen muß, da beim absoluten Nullpunkt beide gleich sind, der Temperaturkoeffizient

1) Jahrb. S. 80 und 229.

2) Zeitschr. f. Elektroch. S. 833—843.

der freien Energie sehr groß sein. Verf. berechnet den Gang der freien Energie mit der Temperatur für einige dieser Vorgänge.

Bildungsenergie der Kohlensäure. Nernst berechnete die Bildungsenergie bei 1000° zu 70625 cal. Daraus ergibt sich für dieselbe (bezeichnet mit $A_{C,\,O_2}$)

$$A_{C,\,O_2} = 97650 - 21{,}2\,T.$$

Die Gleichung gilt, wenn sowohl der verschwindende Sauerstoff wie die entstehende Kohlensäure unter Atmosphärendruck stehen. Stehen sie unter den Drucken p_{O_2} und p_{CO_2}, so lautet die Gleichung

$$A_{C,\,O_2} = 97650 - 21{,}2\,T + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} = 97650 - 21{,}2\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}. \quad (1)$$

Bildungsenergie des Kohlenoxyds. C, O_2, CO und CO_2 stehen dann im Gleichgewicht bei 1000°, wenn der Partialdruck der Kohlensäure 0,007, der des Sauerstoffs $5{,}4 \cdot 10^{-15}$ ist. Daraus ergibt sich die Bildungsenergie des Kohlenoxyds zu 41570 cal, oder für alle Temperaturen

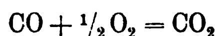
$$A_{C,\,{}^1\!/_2 O_2} = 29650 + 9{,}36\,T$$

Grad C.	0	100	250	500	750	1000	1250	1500
Bildungsenergie, cal	32200	33130	34540	36880	39220	41570	43910	46250.

Wir haben also hier den Fall, daß, entgegen der auf kinetische Überlegungen sich stützenden allgemeinen Ansicht, auch eine unter Wärmebildung entstehende Verbindung bei Zunahme der Temperatur nicht unbeständiger, sondern beständiger wird. Sind die Partialdrucke von Sauerstoff und Kohlenoxyd p_{O_2} und p_{CO}, so ergibt sich

$$A_{C,\,{}^1\!/_2 O_2} = 29650 + 9{,}36\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2}. \quad . \quad . \quad (2)$$

Die freie Energie der Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure nach der Gleichung

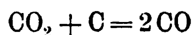


$$CO + {}^1\!/_2\,O_2 = CO_2$$

ergibt sich aus der Differenz zwischen der Bildungsenergie der Kohlensäure und der des Kohlenoxyds, also

$$A_{CO,\,{}^1\!/_2 O_2} = 68000 - 30{,}56\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{CO})^2}{(p_{CO_2})^2}. \quad . \quad (3)$$

Für die Reduktion der Kohlensäure durch Kohle nach der Gleichung



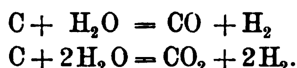
$$CO_2 + C = 2\,CO$$

erhält man die Bildungsenergie durch Subtraktion der Bildungsenergie der Kohlensäure von der doppelten Bildungsenergie des Kohlenoxyds:

$$A_{CO_2,\,C} = -38350 + 39{,}92\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{CO_2}}{(p_{CO})^2}. \quad . \quad (4)$$

Sieht man von dem Einfluß der Partialdrucke ab, so ist unterhalb $T = 688^{\circ}$ C. die freie Energie negativ, d. h. es überwiegt dabei der Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohle, während oberhalb dieser Temperatur die bei der Bildung des Generatorgases wichtige Reduktion der Kohlensäure durch Kohle überwiegt. Der erste Teil der Kurve ‚Temperatur/Gleichgewicht' ergibt sich aus den Beobachtungen von Boudouard, der zweite aus zahlreichen Beobachtungen der Praxis und aus Versuchen von Naumann und seinen Schülern, z. B. Lang.[1]

Bildung des Wassergases nach den Formeln



$$C + H_2O = CO + H_2$$
$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2.$$

Boudouard fand für 1000° die Konstante des Gleichgewichts zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff zu

$$K = \frac{(CO)^2 \cdot O_2}{(CO_2)^2} = 1{,}08 \cdot 10^{-10},$$

woraus die Bildungsenergie der Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff zu 29050 cal erfolgt. Das gibt die Interpolationsformel

$$A_{(H_2,\, {}^1/_2 O_2)} = 57\,600 - 22{,}4\, T.$$

Wenn aber der Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf unter den Partialdrucken p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O} stehen, erhält man die Formel

$$A_{(H_2,\, {}^1/_2 O_2)} = 57\,600 - 22{,}4\, T + 2{,}29\, T \log \frac{(p_{H_2})^2 (p_{O_2})}{(p_{H_2O})^2}. \qquad (5)$$

Aus der Formel läßt sich die EMK der Knallgaskette berechnen Setzt man die Versuchsbedingungen in Rechnung, bei denen Bose die EMK bestimmt hat, so ergibt die Rechnung für 25° 1,145 Volt, während Bose 1,139 ± 0,015 fand. Die Übereinstimmung ist also vollkommen.

Bei der Bildung des Wassergases entsteht bei höherer Temperatur Kohlenoxydwassergas, bei niederer Kohlensäurewassergas, sowohl nach der Theorie, wie nach der Erfahrung. Man kann die freien Energien beider Reaktionen aus der Differenz von Wasserbildungsenergie und Kohlenoxyd- bezw. -dioxydbildungsenergie erhalten. Es ergibt sich für die Reaktion



$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

die freie Energie

$$A_{C,\, 2H_2O} = -17\,550 + 23{,}6\, T + 4{,}58\, T \log \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2 \cdot p_{CO_2}}. \qquad (6)$$

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 2. 178 (1888).

Für die Reaktion



$$C + H_2O = CO + H_2$$

ist dagegen

$$A_{C, H_2O} = -27950 + 31{,}76\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{H_2O}}{p_{CO}\, p_{H_2}}. \quad . \quad (7)$$

Es entsteht nie reines Kohlenoxyd- oder Kohlensäurewassergas, sondern stets sind beide Oxyde in dem Gase enthalten. Herrscht bei irgend einer Temperatur Gleichgewicht, so müssen dort die Bildungsenergien der beiden Wassergase gleich sein. Daraus folgt für die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Wassergases von der Temperatur die Formel

$$10400 = 8{,}16\,T - 4{,}58\,T \log \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}};$$

die Ausrechnung ergibt Werte, die den von Lang bestimmten nahe kommen.

Die Einwirkung von Kohle auf Wasser ist für die Theorie des Kohleelementes von Bedeutung. Die Reaktion



$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

braucht bei gewöhnlicher Temperatur eine Zufuhr von 15230 cal an freier Energie. Würde man Kohle in verdünnter Schwefelsäure ähnlich auflösen wollen, wie Zink in einem Smee-Element, so würde man dabei nicht Spannung gewinnen, sondern $\frac{15230}{4 \cdot 23111} = 0{,}16$ Volt verbrauchen. Wenn sich Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Auflösung der Kohle bilden würden, würde das eine Spannung von 0,45 Volt erfordern. Tatsächlich fand Coehn[1], daß nur bei Anwendung einer äußeren elektromotorischen Kraft sich die Kohle in verdünnter Schwefelsäure löst.

Depolarisiert man dagegen an der Wasserstoffelektrode durch Oxydationsmittel, so sinkt die aufzuwendende Spannung, und, falls das Oxydationsmittel stark genug, z. B. Superoxyd ist, kann das Element 1,15 bis 1,44 Volt liefern. In alkalischer Lösung kommt die Neutralisationsenergie der Kohlensäure hinzu, die noch + 0,14 Volt ausmacht.

Ähnliche Betrachtungen stellt Verf. für andere Oxyde an.

Zinkoxyd. Bei Temperaturen unter 1125° wird Zinkoxyd durch Kohlenstoff nicht reduziert, wohl aber oberhalb 1125°. Bei dieser Temperatur ist also die Bildungsenergie des Kohlenoxyds gleich der des Zinkoxyds. Erstere beträgt daselbst 42740 cal, und da die

1) Zeitschr. f. Elektroch. 2. 541 (1896); Jahrbuch 3. 92.

Bildungsenergie des Zinkoxyds bei —273° gleich seiner Bildungswärme ist, also gleich 85800 cal, so ergibt sich die Gleichung für die Bildungsenergie des Zinkoxyds

$$A_{Zn, O_2} = 85800 - 30{,}8\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2}. \quad . \quad . \quad (8)$$

Bei Zimmertemperatur ist sie also 76850 cal. Durch Kohlenoxyd kann Zink nur bei sehr geringen Kohlensäuredrucken reduziert werden, ebenso durch Wasserstoff nur bei sehr geringen Wasserdampfdrucken, also z. B. wenn der Wasserstoff schnell übergeleitet wird.

Eisenerze werden zuerst zu Oxydul reduziert. Das Oxydul ist bei 900° mit Eisen und einem Gichtgas mit 24% CO und 12% CO_2 im Gleichgewicht. Bei dieser Temperatur ist also die Bildungsenergie des Eisenoxyduls gleich der des Kohlenoxyds = 34240 cal. Daraus ergibt sich für das Eisenoxydul

$$A_{Fe, 1/2 O_2} = 64600 - 25{,}9\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2}. \quad . \quad . \quad (9)$$

Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlensäure herrscht, wenn

$$64600 - 25{,}9\,T = 6800 - 30{,}56\,T + 4{,}58 \log \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}};$$

$$4{,}54 \log \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = 4{,}66 - \frac{3400}{T}.$$

Es ergibt sich hieraus, daß bei Steigerung der Temperatur das Verhältnis des Kohlenoxyds zur Kohlensäure beim Gleichgewicht zunimmt. Damit stimmen auch die Versuche von Bell[1] überein, der als Zusammensetzung des Gasgemisches fand:

Weißglut . .	90% CO,	10% CO_2,
helle Rotglut .	68 „ „	32 „ „
dunkle Rotglut	40 „ „	60 „ „

Für die freie Energie der Reduktion des Eisenoxyduls durch Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd gilt die Gleichung

$$A_{FeO, C} = -34950 + 35{,}26\,T - 4{,}58 \log p_{CO}. \quad . \quad (10)$$

Zum Schluß behandelt Bodländer einen Oxydationsprozeß. Beim Deaconprozeß wirkt in Gegenwart des als Katalysator dienenden Kupferchlorids Luftsauerstoff auf Chlorwasserstoff bei etwa 450° ein, und es entstehen Chlor und Wasser. Die Reaktion ist aber nicht vollständig. Aus den Beobachtungen von Dolezalek über die elektromotorische Kraft der Chlorwasserstoffkette ergibt sich, daß die Bildungsenergie der Salzsäure bei Zimmertemperatur 22360 cal ist. Ihre Bildungswärme beträgt 22000, der Unterschied liegt innerhalb der

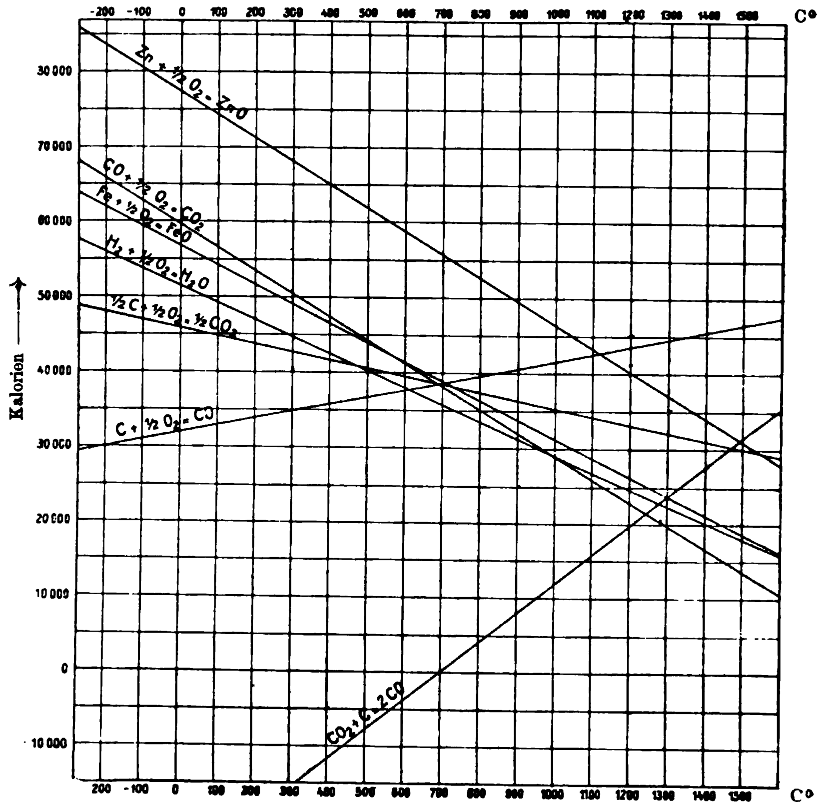
1) Wedding, Handbuch der Eisenhüttenkunde, S. 994.

Beobachtungsfehler, woraus folgt, daß der Temperaturkoeffizient der Bildungsenergie sehr klein ist. Unter Zuhilfenahme der Formel für Wasser ergibt sich dann

$$A_{4\,HCl,\,O_2} = 27\,200 - 44{,}4\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{HCl})^4}{(p_{Cl_2})^2 \cdot (p_{H_2O})^2}. \quad (11)$$

Beim Gleichgewicht wird die freie Bildungsenergie Null, und man erhält

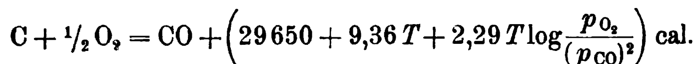
$$4{,}58 \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{HCl})^4}{(p_{Cl_2})^2 \cdot (p_{H_2O})^2} = 44{,}4 - \frac{27\,200}{T}.$$



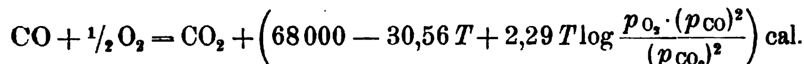
Freie Reaktionsenergie in Kalorien — →
Die verschwindenden und entstehenden Gase stehen unter dem Druck einer Atmosphäre. Die Kohle ist als amorphe Kohle in Rechnung gesetzt.
Fig. 33.

Es seien noch einmal die wichtigsten Interpolationsformeln zusammengestellt und in Kurven (Fig. 33) wiedergegeben:

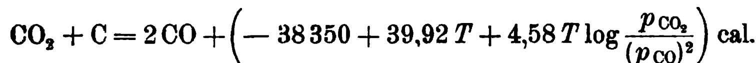
$$C + O_2 = CO_2 + \left(97\,650 - 21{,}2\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}\right) \text{cal.}$$



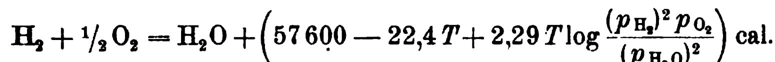
$$C + {}^1/_2\,O_2 = CO + \left(29650 + 9{,}36\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2}\right) \text{cal.}$$



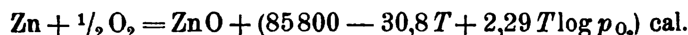
$$CO + {}^1/_2\,O_2 = CO_2 + \left(68000 - 30{,}56\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{CO})^2}{(p_{CO_2})^2}\right) \text{cal.}$$



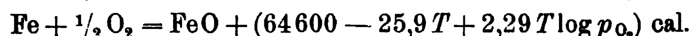
$$CO_2 + C = 2\,CO + \left(-\,38350 + 39{,}92\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{CO_2}}{(p_{CO})^2}\right) \text{cal.}$$



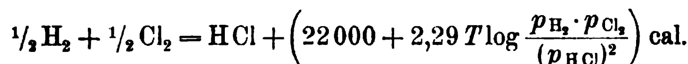
$$H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O + \left(57600 - 22{,}4\,T + 2{,}29\,T \log \frac{(p_{H_2})^2\, p_{O_2}}{(p_{H_2O})^2}\right) \text{cal.}$$



$$Zn + {}^1/_2\,O_2 = ZnO + (85800 - 30{,}8\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2})\ \text{cal.}$$



$$Fe + {}^1/_2\,O_2 = FeO + (64600 - 25{,}9\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2})\ \text{cal.}$$



$${}^1/_2\,H_2 + {}^1/_2\,Cl_2 = HCl + \left(22000 + 2{,}29\,T \log \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{(p_{HCl})^2}\right) \text{cal.}$$

W. Manchot behandelt in einer Reihe von Arbeiten die Theorie der Oxydationsprozesse. In der ersten Arbeit[1] bespricht er das Thema allgemein und kommt zu Resultaten, die sich im wesentlichen mit den von Bodländer[2] angestellten Erwägungen decken. Nach der Theorie von Bach und Engler bildet sich bei der Oxydation mittels Sauerstoffs zunächst ein Superoxyd. Das läßt vermuten, daß auch bei anderen Oxydationsmitteln solches entsteht. Verf. gelangt zu folgender Auffassung der Oxydation: Bei allen Oxydationsprozessen entsteht ein Primäroxyd, das im allgemeinen den Charakter eines Peroxydes hat; sein Schicksal wird durch die besonderen Verhältnisse bestimmt; in den seltensten Fällen, besonders selten bei anorganischen Vorgängen, ist es zu fassen. Das Primäroxyd bildet sich direkt unter Übergehung von Zwischengliedern und zerfällt dann zu dem unter den besonderen Umständen stabilsten Endglied. Diesen Anschauungen entsprechend müssen für viele Elemente noch unbekannte Oxydationsstufen vorhanden sein, deren Erforschung eine der wichtigsten Aufgaben der anorganischen Chemie ist.

Dieser Aufgabe widmen sich Manchot und O. Wilhelms in einer Arbeit Über Peroxydbildung beim Eisen.[3] Ferroverbindungen gebrauchen bei ihrer Oxydation durch Sauerstoff zwei Äquivalente Sauerstoff, bei der Oxydation durch Chromsäure, Übermangansäure und H_2O_2 drei, durch unterchlorige Säure wahrscheinlich vier. Für Überschwefelsäure, Chlor-, Brom- und Jodsäure, sowie HNO_3 ist die Peroxydation qualitativ mit Sicherheit festgestellt. Die

1) Lieb. Ann. 325. 93—104.
2) Jahrb. 5. 103 und a. a. O.
3) Lieb. Ann. 325. 105—124.

hierbei entstehenden Peroxyde FeO_2, Fe_2O_5 und FeO_3 entstehen direkt ohne Zwischenbildung von Fe_2O_3. Ferriverbindungen werden von den meisten Oxydationsmitteln ebenfalls oxydiert, aber langsam. Säuren verzögern die oxydierende Wirkung des H_2O_2. Wahrscheinlich wird auch bei der Oxydation anderer Metalle, wie Pt, U, Ce, V, Mn, Cr usw., Peroxyd gebildet.

In einer weiteren Arbeit finden dieselben Verff., daß Chromoverbindungen sich bei der Oxydation ebenso wie Ferroverbindungen verhalten.[1] Durch freien Sauerstoff wird die Oxydationsstufe CrO_2 (früher schon durch Moissan dargestellt) erzeugt.

Stromerzeugung und Kontakttheorie. — W. Reinders berechnet in einer rein mathematischen Arbeit über Die Phasenlehre und den Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht, und einem Elektrolyten, der die Salze dieser Metalle enthält[2], die Gleichgewichtsbedingungen zwischen einer Lösung und zwei Metallen. Es lassen sich drei Fälle unterscheiden: 1. Die Metalle haben keine Wechselwirkung aufeinander. Beispiel: $H_2 + 2\,AgJ \rightleftarrows 2\,Ag + 2\,HJ$ (Danneel). 2. Die Metalle bilden eine homogene feste oder flüssige Lösung. Beispiel: $2\,Hg + 2\,AgNO_3 \rightleftarrows Hg_2(NO_3)_2 + 2\,Ag$ (Ogg), andere Amalgame (Jäger, Bijl, Herschkowitsch, Lindeck, Meyer, Richards, Lewis). 3. Die Metalle bilden eine Verbindung. Beispiel: Messing (Herschkowitsch u. a.). Verf. diskutiert den Verlauf der Kurven ‚EMK-Zusammensetzung der metallischen Elektrode', und bespricht die elektroanalytische Metalltrennung. Zum Schluß wendet er sich gegen die Nernstsche Anwendung der Phasenlehre auf ein galvanisches Element[3], weil der Elektrolyt nicht als homogene Phase aufzufassen sei. Z. B. ist im Clarkelement am Zinkpol kein Hg_2SO_4, am Quecksilberpol aber eine gesättigte Lösung dieses Salzes. Wenn in einem konstanten Element Gleichgewicht herrschte, so müßte seine EMK = 0 sein. Man müsse also, wenn man das Phasengesetz auf konstante Elemente anwenden will, jede Elektrodenseite für sich betrachten.

J. Chander Bose hat gefunden, daß Metalle, die mechanisch erschüttert werden, ihre Lösungstension ändern (Über elektrische Stromstöße, die die mechanische Erschütterung von Metallen in Berührung mit Elektrolyten begleiten[4]). Er hat

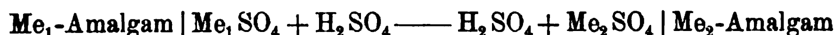
1) Lieb. Ann. **325**. 125—128.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **42**. 225—240.
3) Theoret. Chem. **1900**. S. 660.
4) Electrician **49**. 762—765 u. 795—797.

einen in seiner Mitte festgeklemmten Metallstab an seinen Enden durch feuchten Lehm mit den Klemmen eines Elektrometers verbunden, und das eine Ende des Metallstabs mechanisch erschüttert, entweder durch einen Stoß oder durch Torsion; jede Erschütterung brachte einen Strom im Galvanometer hervor, woraus zu schließen ist, daß durch die Erschütterung die Lösungstension des Metalles geändert wird. Verf. gibt eine Reihe von Versuchsanordnungen wieder und Kurven, die diese elektromotorische Wirkung der Erschütterung in ihrer Abhängigkeit von dem mit dem Stab in Berührung befindlichen Elektrolyten und von der Stärke der Erschütterung zeigen.

C. J. Reed äußert in seiner Arbeit Der Stromsammler als elektrolytische Zelle[1] die Ansicht, daß über die Unterschiede zwischen Primär- und Sekundärbatterien einerseits, und elektrolytischen Zellen anderseits viel Unkenntnis herrscht, und beabsichtigt diesem Mangel abzuhelfen. Sein Artikel würde aber eher Abhilfe schaffen, wenn zu wenig Verwirrung herrschte. Er bespricht seine Anschauungen über „agene", „elektrogene" und „elektrotane" Zellen, über den Unterschied zwischen Akkumulatoren und „storage batteries", über den Unterschied zwischen der theoretischen Zersetzungsspannung des Wassers (1,47 Volt!) und der EMK einer Grovekette usw.

In einer Veröffentlichung mit dem Titel Elektrochemischer Grundversuch[2] erklärt E. Grimsehl die schützende Wirkung des Amalgamierens von Zink (Zink löst sich bekanntlich in verdünnten Säuren nicht auf, wenn es rein, oder, falls unrein, wenn es amalgamiert wird) dadurch, daß die Verunreinigungen, z. B. Kohle, von dem Quecksilber bedeckt werden und so die Ausbildung von Lokalelementen verhindert wird. Er hätte noch hinzusetzen können, daß das Amalgamieren eben durch die Bildung von Lokalelementen Hg — Zn die Auflösung des Zinkes beschleunigen würde, wenn nicht der Wasserstoff an dem Quecksilber (infolge der „Überspannung") noch schwerer entladen würde, als an dem Zink. Die Überspannung ist überhaupt die Ursache, daß reines Zink keinen Wasserstoff aus Säuren austreibt.

Pierre Boley versuchte in einer Arbeit Über Kontaktpotentiale[3] die Potentialdifferenzen an der Berührung zweier Amalgame zu messen, indem er Ketten der Form



$$Me_1\text{-Amalgam} \mid Me_1 SO_4 + H_2 SO_4 —— H_2 SO_4 + Me_2 SO_4 \mid Me_2\text{-Amalgam}$$

1) Electroch. Ind. 1. Heft 4 (1. 12. 02) 127—130.

2) Natur u. Schule 1. 370—372 (1902).

3) Compt. rend. **135**. 454—455; L'Électricien **1902**. 234—235.

maß, und von der gemessenen EMK die Potentiale Amalgam/Lösung, die mit Hilfe eines Kapillarelektrometers gefunden wurden, in Abzug brachte, die EMK an der Berührung der Flüssigkeiten aber vernachlässigte. Er erhielt Werte für die EMK an der Berührung der Metalle, die innerhalb der Versuchsfehler lagen, was er hätte ahnen können, wenn er die einschlägige Literatur verfolgt hätte.

Über den Unterschied, den man zwischen der elektromotorischen Kraft der Berührung und der Potentialdifferenz der Berührung aufstellen muß[1] von H. Pellat. In wenig veränderter Weise wiederholt hier Verf. eine Betrachtung, die er bereits im Jahre 1890[2] veröffentlichte, die aber, nach seiner Ansicht, nicht recht berücksichtigt worden ist. Er zieht nämlich aus logischen Gründen gegen den synonymen Gebrauch der Ausdrücke „elektromotorische Kraft" der Berührung und „Potentialdifferenz" derselben zu Felde. Die Unterscheidung beider Größen würde sodann auch den praktischen Nutzen bringen, zu erklären, warum sich die bis jetzt theoretisch — nach Verf. zu Unrecht — verlangte Einheit der Potentialdifferenz der Kontaktelektrizität experimentell nicht ergeben konnte.

Die vom Verf. gegebenen Definitionen, durch welche die in Rede stehenden Größen logisch unterschieden werden sollen, sind folgende: Die elektromotorische Kraft eines Elektromotors ist der Quotient der Energiemenge, welche er dem Strome liefert, dividiert durch die Elektrizitätsmenge, welche in diesem während der betrachteten Zeit geflossen ist. Die Differenz des Potentials von zwei Punkten A und B ist der Quotient der Arbeit der elektrischen Kraft, welche auf einen von A nach B gehenden Punkt M wirkt, dividiert durch die Elektrizitätsmenge, welche den Punkt M ladet. Wie man erkennt und die Elektrizitätstheorie genauer ausführt, laufen beide von den üblichen nicht sehr abweichenden Definitionen auf dasselbe hinaus; nur ist die erste in der Sprache des Galvanismus, die zweite in der der Elektrostatik gefaßt. Im einzelnen ergibt sich nun aus der experimentell gut bestimmbaren Größe des Peltier-Effektes nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie (wofern man nämlich den Thomson-Effekt vernachlässigt), daß die vom Verf. sogenannte „elektromotorische Kraft" der Berührung der Metalle von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} Volt ist.

---

1) Trav. du Congr. Int. de Phys., réuni à Paris en 1900. **4**. 77—83 (1901); Ref. von Jüttner, Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 347.

2) Journ. de Phys. (2) **9**. 401.

Die eigentliche „Potentialdifferenz" zweier sich berührenden Metalle läßt sich direkt nicht messen, wie schon Maxwell bemerkte. Da man nämlich nicht im absoluten Vakuum und mit völlig von adhärierenden Gasen freien Metallplatten arbeiten kann, addieren sich noch die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und der umgebenden Luft mit ihrem Wasserdampfgehalt[1] und geben so bei der Messung eine Zahl von der Größenordnung 1 Volt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft geht diese Größe nun aber, wie die Versuche von Q. Majorana[2] zeigen, bis auf 0,05 Volt und noch viel weiter herab. Hieraus kann man wohl, worauf Abegg[2] aufmerksam macht, mit ziemlicher Gewißheit entnehmen, daß die Höhe der Potentialdifferenz, welche die (oben „elektromotorische Kraft" genannte) aus dem Peltier-Effekt einwandsfrei abgeleitete weit übersteigt, auf Ionenbildung beruht, die wieder von der Gegenwart des Wasserdampfes in der Luft abhängt. Bei der großen Trockenheit in tiefen Temperaturen würden dann die Zusatzpotentiale wegfallen und der gemessene Wert sich dem theoretischen mehr und mehr nähern.

Verf. selbst gibt an, daß er auf kapillarelektrischem Wege die angeführte große Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen direkt habe messen können, was also nur mit seiner, nicht mit der allgemein angenommenen Theorie vereinbar wäre.[3] Doch ist hierzu zu bemerken, daß er die Deutung seiner Versuchsresultate u. a. auf den Satz basierte, daß die „Potentialdifferenz" zwischen einem Metall und einer Lösung von dessen Salz immer Null ist.[4] Der Beweis des Verf. ist also nur bindend, wenn man seine übrigen elektrochemischen Anschauungen gelten läßt. Diese stehen im Gegensatz zu der Theorie von Nernst, die Autor daher auch ausdrücklich am Schluß seines Artikels befehdet. Er verweist hierbei auf eine neuere Arbeit von Couette[5], der an Stelle der osmotischen Theorie eine neue verteidigt, die auf der Thermodynamik, dem Voltaschen Satz von der Spannungsreihe und dem Pellatschen vom Verschwinden der Potentialdifferenz zwischen einem Metall und seiner Lösung fußt.

Potential bei der Bildung von Ionen.

Potential Metall → Metallion. — Wie wir früher im Jahrbuche[6] eingehend erörtert haben, ist es nötig, unseren Potential-

1) E. Riecke, Lehrb. d. Experimentalphys. 2. 122.
2) Ref. Zeitschr. f. Elektroch. 7. 727 (1901).
3) Journ. de Phys. 1890. 413.
4) Ib. 1890. 403.
5) Ib. (3) 9. 269 (1900).
6) Jahrb. 7. 181.

tabellen eine Grundlage zu geben, auf die wir die anderen Potentiale, deren Absolutwert wir ja nicht kennen, beziehen können. Leider sind von zwei maßgebenden Seiten gleichzeitig zwei Vorschläge gemacht worden, und die Verwirrung ist fast ärger als zuvor. Es ist durchaus nötig, daß Einigung geschaffen wird. Die beiden Vorschläge sind $H_2/H^{\cdot} = 0$ und Tropfelektrode = 0, oder genauer, da beide, besonders letztere, nicht sehr genau zu realisieren sind, Kalomelelektrode = — 0,283 oder = — 0,56. Der Vorschlag der Tropfelektrode = 0 basiert auf der theoretischen Folgerung von Helmholtz, daß ihr Potential Null sei. Es wäre dieser Vorschlag zweifellos der praktischere, wenn wir wüßten, daß die Tropfelektrode wirklich das absolute Potential Null gegen seine Lösung hat. Das ist aber durch theoretische Betrachtungen von Nernst zweifelhaft gemacht worden, sowie durch verschiedene experimentelle Arbeiten, die wir in den Jahrbüchern unter dem Kapitel „Kapillarelektrometer und seine Theorie" stets verfolgt haben. Es ist deshalb sehr wünschenswert, einen anderen Weg zum Kennenlernen einer Kombination Elektrode/Lösung, deren Potential Null ist, einzuschlagen.

Ein solcher Versuch ist von J. Billitzer[1] in einer Arbeit Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential gemacht worden. Bildet sich nämlich nach Helmholtz[2] an der Berührungsstelle Metall/Elektrolyt eine elektrische Doppelschicht, so daß Metall und Elektrolyt in verschiedenem Sinne elektrisch geladen sind, so muß, falls die beiden Teile der Doppelschicht eine endliche Entfernung voneinander haben, ein elektrischer Strom, der ein Potentialgefälle und hiermit auch ponderomotorische elektrische Kräfte hervorbringt, auf die Doppelschicht derart einwirken, daß sie, und mit ihr die Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt, nach einer Seite gezogen wird. Richtung und Geschwindigkeit dieser Bewegung muß aber von der Größe der Potentialdifferenz innerhalb der Doppelschicht abhängen, und kann nur dann Null sein, wenn die Doppelschicht verschwindet, d. h. die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt gleich Null ist. Kann man durch Variation des Elektrolyten die Bewegung zum Verschwinden bringen, so hat man ein Mittel, das absolute Potential zu bestimmen. Verf. hängte zu diesem Zweck auf Vorschlag von Nernst eine kleine Metallkugel in einen Elektrolyten, sandte einen Strom durch denselben, und änderte den Elektrolyten so lange, bis die durch das Mikroskop beobachtete Kugel beim Stromschluß sich nicht mehr be-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 638—642.

2) Pogg. Ann. 165. 228 (1853); Wied. Ann. 7. 337 (1877).

wegte. Die EMK der Kugel gegenüber dem Elektrolyten bestimmte er gegen die Normalelektrode. Die Bewegung tritt bei Leitern und Nichtleitern ein, sowohl bei Platin in Aceton, in dem das Pt negativ geladen ist, wie auch in Chloroform, wo es positiv geladen ist, in Luft, Wasserstoffatmosphäre usw. Eine Umkehr wurde ferner bei den drei Metallen Platin, Silber, Quecksilber (letzteres in Form amalgamierten Au oder Pt) erzielt. Platin verhält sich ganz wie eine Sauerstoff-, resp. eine Wasserstoffelektrode. Sauerstoffbeladen, wie es durch Berührung mit Luft für gewöhnlich ist, lädt es sich gegen die meisten Lösungen negativ; erhöht man jedoch seine Sauerstoffbeladung durch Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. von H_2O_2, so wird es positiv gegen die Lösung; ebenso ist etwas stärker, etwa elektrolytisch mit Sauerstoff beladenes Platin negativ in schwach alkalischen, positiv in schwach sauren Lösungen; es ist also positiv, wenn es negative Sauerstoffionen entsendet, negativ, wenn es dieselben aus der Lösung aufnimmt. Dieselben Schlüsse gelten für den Fall einer Wasserstoffbeladung in Reduktionsmitteln verschiedener Stärke. Quecksilber und Silber wurden in Lösungen wechselnder Quecksilber-, resp. Silberionen-Konzentration verwendet und folgen derselben Regel. In allen Fällen, selbst mit Platin in Gasen wurde eine Umkehr beobachtet. Der Umkehrpunkt wurde durch Interpolation bestimmt, seine Lage durch Messung der Potentialdifferenz der gewählten Kombination gegen eine Kalomelelektrode, die mit 0,1 KCl beschickt war, festgestellt. Bei allen Messungen ergab sich eine Potentialdifferenz von etwa + 0,125 Volt, welches demnach das absolute Potential der Kolomelelektrode ist. Von dem Punkte, welchen Quecksilber, das zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiert ist, einnimmt, weicht es um rund 0,74 Volt nach der Seite des Sauerstoffes ab und bildet eine Grenze zwischen unedlen und edlen Metallen. Es ist bemerkenswert, daß dieses Resultat in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer von Exner[1] erdachten Methode steht, die ebenfalls eine Differenz von 0,77—0,8 Volt im selben Sinne ergab.

Als zweite Methode wurde die Wanderungsumkehrung der kolloidalen Metalle Pt, Ag und Hg bestimmt. Es ergab sich die Umkehrung bei denselben Elektrolytzusammensetzungen, bei denen auch die Umkehrung nach der ersten Methode gefunden war. Schließlich gab eine Umkehrung der Stromrichtung bei folgendem Versuch ebenfalls dasselbe Resultat. Metallflitterchen ließ man in einem langen Zylinder von einer Elektrode auf die andere fallen, es ergab sich ein Strom in

1) Wien. Acad. **97**. 917, 1888; **100**. 607; **101**. 627, 1436; **103**. 845.

einer Richtung; durch Änderung des Elektrolyten kann man den Strom verringern, bis er Null wird und schließlich seine Umkehrung herbeiführen. Fallendes Silber erzeugt in einer Silbernitratlösung einen Strom, in welchem die positive Elektrizität in der Richtung der fallenden Teilchen fließt, setzt man jedoch der Lösung BrK oder JK zur Verminderung der Ag-Ionenkonzentration zu, so kehrt sich der Strom um.

An diesen Vortrag schloß sich eine Diskussion, in der Haber auf nicht veröffentlichte Versuche von Luggin aufmerksam machte. Luggin drückte Flüssigkeit durch ein Platingitter und beobachtete die entstehenden „Diaphragmenströme". Durch Änderung der Konzentration ergibt sich ein Punkt, wo das Hindurchdrücken keinen Strom erzeugt, wo also das Drahtdiaphragma gegen die Lösung das Potential Null hat. Die Versuche sind leider durch den Tod Luggins unterbrochen worden.

Rein mathematisch-theoretische Betrachtungen über das Potential Metall/Lösung enthält eine Arbeit von A. Einstein Über die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissoziierten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molekularkräfte.[1] Eine Methode zur Berechnung der Arbeit, die man durch die Vermischung zweier Gase gewinnen kann, benutzt bekanntlich zwei halbdurchlässige Wände, von denen jede nur für eins der beiden Gase durchlässig ist.[2] Verf. hält diese Ableitung für nicht beweiskräftig, weil die Realisierbarkeit solcher Membranen nicht sichergestellt sei. Da nun aber in einem Falle, Trennung von Wasserstoff und Ammoniak, die Anordnung möglich ist, auch Boltzmann auf einem anderen Wege zu ganz demselben Resultat gekommen ist, so ist der Einwand des Verf. nicht allzu schwerwiegend. Verf. wendet einen neuen Kreisprozeß an. Er läßt durch einen unendlich kleinen Strom eine kleine Menge Metall von einer nach der anderen Metallelektrode bringen und führt die Metallmenge mechanisch in der Lösung wieder zurück. Er kommt so zu einer Gleichung, die die Abhängigkeit der Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung von Konzentration und hydrostatischem Druck darstellt. Die Ableitung läßt sich ohne wörtlichen Abdruck nicht gut wiedergeben, auch sind noch keine experimentellen Bestätigungsversuche gemacht worden. Weiter leitet Verf. eine Beziehung ab, aus der hervorgeht, daß die Potential-

1) Ann. d. Phys. (4) 8. 798—814.

2) Nernst, Theor. Chem. 1900. S. 100.

differenz zwischen einem Metall und einer vollständig dissoziierten Lösung eines Salzes dieses Metalles in einem bestimmten Lösungsmittel unabhängig von der Natur des elektronegativen Bestandteiles ist und lediglich von der Konzentration der Metallionen abhängt. Voraussetzung ist, daß das Metallion seine Wertigkeit nicht ändert. Ferner ergibt sich, daß die Potentialdifferenz von der Natur des Lösungsmittels abhängt, und die Gleichung, nach der dies der Fall ist, eröffnet einen Weg zur Bestimmung der Molekularkräfte; dieser Weg wird vom Verf. rechnerisch beschritten. Verf. fehlt die Gelegenheit, seine Gleichungen experimentell zu bestätigen, er fordert deshalb dazu auf.

G. Meyer[1] hat für die EMK der Ketten

Metallamalgam c_1 | Metallsalzlösung | Metallamalgam c_2

(c_1 und c_2 sind die Konzentrationen des Metalls im Amalgam) eine Formel

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

gegeben. Seine Messungen stimmten mit dieser Formel. Dabei hat er angenommen, daß die Metalle, mit deren Amalgamen er Messungen gemacht hat, sich einatomig in dem Quecksilber lösen. Nun kann aber auch, wie F. Haber[2] in einer Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Atome auseinandersetzt, Bildung einer Metallverbindung von der Form Hg_mMe dabei stattfinden (z. B. Hg_5Na oder Hg_6Na), oder einer solchen von der Formel Hg_mMe_n. Die Meyerschen Messungen widersprechen der letzten Form, nicht aber der ersteren, beweisen also nichts für die einfache einatomige Lösung ohne Bildung einer Amalgamverbindung. Unter der Annahme nämlich, daß das gebildete Amalgam Hg_6Na ist, welches bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, ergibt sich die Formel der EMK zu

$$E = 0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot T\left(\log \frac{c_1}{c_2} + 0{,}039(c_1 - c_2)\right).$$

Die nach dieser Formel berechneten Potentialwerte weichen von den nach der einfachen Meyerschen Formel berechneten bei den in Betracht kommenden Konzentrationen so wenig ab, daß die Differenz innerhalb der Versuchsfehler liegt, so daß die Meyerschen Messungen eine Entscheidung zwischen einer einfachen einatomigen Natrium-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 7. 477 (1891).
2) Ib. 41. 399—406.

lösung und einer Verbindung nicht liefern können. Jedenfalls ist die letztere Formel aber die exaktere. Der Unterschied dürfte nur da zutage treten, wo die Amalgamkonzentrationen groß sind, da gelten aber nicht mehr die Gasgesetze, die den Formelableitungen zugrunde liegen. Auch von Türin[1] hat eine Formel gegeben, die die Kette

Quecksilber | Merkurosalz | Amalgam,

also den Vorgang der Amalgamverdünnung betrifft; sie lautet $EF = 0{,}01474\,RTc$, wo c wieder die Amalgamkonzentration, F die Faradaysche Konstante ist. Die Verknüpfung dieser mit der von Meyer gibt die oben mitgeteilte Habersche Formel.

Dies gilt alles für verdünnte Amalgame. Für konzentriertere Lösungen muß man mit den Dampfspannungen des Quecksilbers und des Amalgams rechnen. Man kommt damit zu einer Gleichung, die der von Dolezalek[2] für die EMK-Differenz zweier Bleiakkumulatoren mit verschiedener Säurekonzentration abgeleiteten Formel vollkommen analog ist. Da die Formel für Amalgame nicht prüfbar ist, weil wir die Quecksilberdampfspannungen noch nicht kennen, so können wir wegen der Einzelheiten des völlig durchgeführten Vergleichs zwischen dem Dolezalekschen Akkumulatorensystem und einer Kette aus zwei Amalgamen verschiedener Konzentration auf das Original verweisen.

Über zwei Arbeiten von Haber und Reuter über Legierungs- bezw. Amalgampotentiale[3] berichten wir im Kapitel „Elektrolyse, Vorgänge an den Elektroden", im Zusammenhang mit anderen Arbeiten über Legierungsbildungen.

F. W. Küster und A. Thiel haben ihre Untersuchungen über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen[4] in einer dritten Mitteilung über die Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch Silber fortgesetzt.[5] Um kurz zu rekapitulieren: Bei der Fällung gemischter Halogensalzlösungen mit Silberion entstehen isomorph gemischte Halogensilberniederschläge, die mit der überstehenden Lösung im Gleichgewicht sind. In Berührung hiermit nehmen Ag-Elektroden Potentiale an, die von der mit der Zusammensetzung wechselnden Löslichkeit der Niederschläge abhängig sind. Je nach dem Verhältnis der Löslichkeiten der reinen Silber-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 5. 340. (1890), 7. 221. (1891).
2) Jahrb. 8. 274.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 541 und 801.
4) Jahrb. 7. 201.
5) Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**. 129—139.

haloide haben die Kurven ‚Potential—Zusammensetzung' verschiedene Form, und zwar lassen sich drei Typen von Kurven unterscheiden. Für die dritte, die für Gemische von Haloiden nicht sehr verschiedener Löslichkeit gilt, war zwar das Beispiel AgBr + AgCNS angeführt worden, aber es war die Kurve experimentell nicht bestätigt worden. Das holen Verff. jetzt nach, nachdem die größeren analytischen Schwierigkeiten der Prüfung überwunden sind. Die Potentialmessungen sind in folgender Kurve (Fig. 34) dargestellt. Die Abszisse derselben enthält die Molekularprozente AgBr im Niederschlag, die Ordinate die Potentialdifferenz einer Silberelektrode in der mit dem Niederschlag gesättigten Lösung gegen die Normalelektrode.

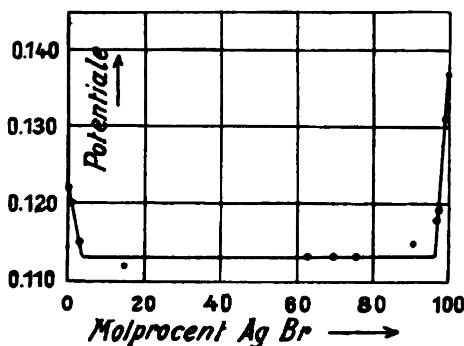


Fig. 34.

Aus den Versuchen ergibt sich allgemein, daß bei der Fällung gemischter Lösungen wechselnder Zusammensetzung von Rhodaniden und Bromiden mit Ag-Ion stets isomorphe Mischungen (bezw. feste Lösungen) von AgSCN und AgBr auftreten. Die Mischungen bilden eine unvollständige Mischungsreihe mit etwa 0—3 und 90—100 Mol % AgBr. Dazwischen liegen Gemische der wechselseitig gesättigten Endmischungen. Die Löslichkeit des Rhodansilbers ergibt sich zu $1{,}08 \cdot 10^{-6}$, wenn die des Chlorsilbers $1{,}41 \cdot 10^{-5}$, des Bromsilbers $8{,}08 \cdot 10^{-7}$ ist.

W. Hommel hat die Frage behandelt, ob das elektromotorische Verhalten des Schwefels sich der Nernstschen Formel fügt, und Küster hat darüber in einem Vortrag über das elektrochemische Verhalten des Schwefels berichtet.[1] Der gelöste Schwefel ist in einer Polysulfidlösung als S_2'', S_3'', S_4'' und S_5'' vorhanden, in kleinen Mengen aber auch als gelöster neutraler Schwefel S_2. Dieser ist es, dessen Menge für die Auflösungsgeschwindigkeit des Schwefels maßgebend sein muß. Die Löslichkeit von S_2 wird in Sulfidlösungen verschiedener Konzentrationen konstant sein, und somit auch der Umwandlungsdruck $S_2 \rightarrow$ S-Ion. Ändert man nun in der Lösung die Konzentration des Ionenschwefels durch Änderung der Konzen-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 8. 496—499.

tration des Polysulfids, so muß die EMK einer Platinelektrode gegen die Lösung gemäß der Nernstschen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

sich ändern, wenn P der Umwandlungsdruck, p der osmotische Druck ist. Das bewahrheitete sich, indem bei einer Konzentrationsänderung um das zweifache das Potential der Platinelektrode sich um etwa 0,008 Volt änderte, ein Wert, den die theoretische Berechnung ebenfalls ergibt. Das Potential des Silbers in der Lösung änderte sich in gleicher Weise, und man fand ferner den Potentialunterschied zwischen Platin und Silber in gleicher Lösung konstant zu etwa 0,17 Volt, wenn die Lösungen mit Schwefel gesättigt waren. In folgender Tabelle sind dagegen die erhaltenen Werte verzeichnet, wenn man die Sulfidlösung konstant normal hält, und die Menge des darin gelösten Schwefels ändert.

Wert des x in Na_2S_x	π der Silber-elektrode	π der Platin-elektrode	π Silber minus π Platin
1	920	799	121
1,25	909	787	122
1,5	895	766	129
2	893	750	143
3	873	730,5	142,5
4	823	677,3	145,7
4,84	770	600,0	170,0

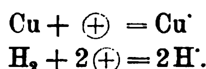
Hier schließen wir eine Arbeit von R. Zuppinger über Elektromotorische Kräfte von Schwefelmetallen[1] an. Aus Messungen der EMK natürlicher, sehr reiner Schwefelerze (Schwefelkies, Kupferkies und Bleiglanz) in Lösungen eines Salzes des borsauren Metalles und in Natriumsulfidlösungen gegen eine Zink | Zinksulfatelektrode und dem Temperaturkoeffizienten der EMK berechnet Verf. die Wärmetönung der kathodischen Anlagerung von

Pb an PbS zu 195, Cu an CuS 195 cal,

während die Bildungswärmen von PbS 184, die von CuS 183 cal beträgt. Verf. glaubt aus seinen Messungen schließen zu können, daß die Anlagerung in der Bildung eines metallreicheren Sulfides bestehe, wodurch der Unterschied hervorgerufen sei, wenn die Messung in Metallsalzlösungen gemacht werde, daß dagegen der entgegengesetzte Vorgang bei Natriumsulfid als Elektrolyt stattfinde.

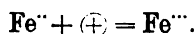
1) Diss. Straßburg 1900; Beiblätter **26**. 595.

Potential bei der Umladung von Ionen; Oxydations- und Reduktionsketten. — Alle Oxydationsvorgänge lassen sich in drei typische Fälle unterbringen. 1. Neubildung von Ionen durch Übergang eines Elementes oder Radikals in den Ionenzustand



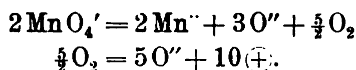
$$Cu + \oplus = Cu^{\cdot}$$
$$H_2 + 2\oplus = 2H^{\cdot}.$$

Die Theorie dieses Falles ist in der Nernstschen Formel gegeben. 2. Vermehrung positiver Ionenladungen



$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus = Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Dieser Fall wird von Carl Fredenhagen in der folgenden eingehenden Untersuchung Zur Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten[1] behandelt. 3. Neubildung von Ionen durch Übergang der bei dem Zerfall eines zusammengesetzten Ions abgespaltenen elektrisch neutralen Stoffe in den elektrischen Zustand



$$2MnO_4' = 2Mn^{\cdot\cdot} + 3O'' + \tfrac{5}{2}O_2$$
$$\tfrac{5}{2}O_2 = 5O'' + 10\oplus.$$

Auf diesen Fall soll in einer späteren Veröffentlichung desselben Verf. eingegangen werden.

Schreibt man jedem Ion einen Umwandlungsdruck, d. h. eine Tendenz zu, sich in ein Ion mit anderer Ladung umzuwandeln, so läßt sich eine der Nernstschen Formel analoge Formel aufstellen, in der dieser Umwandlungsdruck an Stelle der Lösungstension tritt. Wie der Lösungsdruck des Wasserstoffs proportional seiner Konzentration, d. i. seinem Partialdruck ist, so ist der Umwandlungsdruck P der Ionen proportional ihrer Konzentration. Es gilt also für die Reaktion



$$Me^{n\cdot} + (m - n)\oplus = Me^{m\cdot} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

die Potentialformel

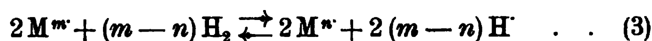
$$\pi = \frac{RT}{m-n} \ln P + \frac{RT}{m-n} \ln \frac{p^{M^{n\cdot}}}{p^{M^{m\cdot}}}, \quad . \; . \; . \quad (2)$$

wo $\frac{RT}{m-n} \ln P$ das elektrolytische Potential des $M^{n\cdot}$-Ions ist. m und n sind die Anzahl Ladungen pro Ion. Wenn die osmotischen Drucke der beiden Ionen gleich sind, also $\frac{p^{M^{n\cdot}}}{p^{M^{m\cdot}}} = 1$, so lautet die Gleichung $\pi = \frac{RT}{m-n} \ln P$. Das ist die Konstante A der Gleichung von Peters.[2]

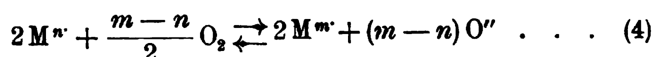
1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**. 396—458.

2) Jahrb. **5**. 140.

Le Blanc[1] faßt den Vorgang an Oxydations- und Reduktionselektroden so auf, daß ein direkter Ladungsaustausch zwischen Ionen und Elektrode stattfindet, Nernst[2] dagegen nimmt an, daß die Elektrizität von Lösung zur Elektrode nur durch materielle Ionen stattfinden kann; er führt deshalb die Potentiale auf Sauerstoff- resp. Wasserstoffbeladungen der Elektrode zurück. Die Vorgänge sind dann



$$2\,M^{m\cdot} + (m-n)\,H_2 \rightleftarrows 2\,M^{n\cdot} + 2\,(m-n)\,H^{\cdot} \quad . \quad . \quad (3)$$



$$2\,M^{n\cdot} + \frac{m-n}{2}\,O_2 \rightleftarrows 2\,M^{m\cdot} + (m-n)\,O'' \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

und Gleichgewicht tritt ein, wenn folgende Gleichungen erfüllt sind:

$$\frac{RT}{m-n} \ln P \frac{C_{M^{n\cdot}}}{C_{M^{m\cdot}}} = RT \ln \frac{P_{H_2}}{p_{H^{\cdot}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\frac{RT}{m-n} \ln \frac{1}{P} \frac{C_{M^{m\cdot}}}{C_{M^{n\cdot}}} = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_2}}{p_{O''}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Hierin sind die Konzentrationen C der Ionen $M^{m\cdot}$ und $M^{n\cdot}$ statt ihrer osmotischen Drucke eingeführt, P_{H_2} und P_{O_2} sind die Lösungstensionen, $p_{H^{\cdot}}$ und $p_{O''}$ die osmotischen Drucke von Wasserstoff und Sauerstoff. Beim Gleichgewicht ist das Potential des Oxydationsmittels gleich dem der Gasbeladung der Elektrode. Dann können Potentialmessungen nicht entscheiden, ob das Potential von Gasbeladungen herrührt, wohl aber, wenn das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist.

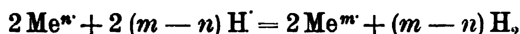
Verf. beschreibt nun seine Messungen. Zunächst wurden die Potentiale von Ferri-Ferrosalzlösungen verschiedener Zusammensetzung gegen eine Normalelektrode gemessen. Verf. fand genau dieselben Werte wie Peters, im Mittel für die Konstante A den Wert 0,427. Der Umstand, daß Platin, mit O_2 von Atmosphärendruck gesättigt, schnell das Potential der Eisenlösung annimmt, läßt darauf schließen, daß bei Gegenwart von Platin Sauerstoff mit der Eisenlösung reagiert, bis Gleichgewicht vorhanden ist, d. h. bis der Sauerstoff in der Elektrode einen solchen Betrag angenommen hat, daß das Sauerstoffpotential der Elektrode gleich dem Oxydationspotential der Eisenlösung ist. Ohne Gegenwart von Platin reagiert Sauerstoff nicht auf Eisenlösungen, ebensowenig Wasserstoff, bei Gegenwart von Bredigschem Platincolloid aber sofort. Versuche erwiesen das. Die Potentialmessungen sind also nicht zuverlässig, bis Gleichgewicht eingetreten ist, und durch Erreichung desselben kann der Gehalt einer Eisen-

1) Lehrb. d. Elektroch. 2. Aufl. S. 208.

2) Theor. Chem. **1900**. S. 673; vgl. darüber Nernst und Lessing, Kapitel „Polarisation“.

lösung von Ferri- und Ferroionen verändert werden. Man muß deshalb vor den Messungen die Elektrode in eine gleichkonzentrierte Lösung eintauchen, was Peters empirisch als nützlich gefunden hat. Erhält man dagegen die Sauerstoffelektrode künstlich auf einer Sauerstoffbeladung, die einem Sauerstoffdruck von 760 mm entspricht, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung, also auch ihr Oxydationspotential, bis dasselbe dem Sauerstoffpotential einer mit O_2 von Atmosphärendruck bespülten Elektrode gleich ist. Das ist in einer an KOH 0,025 normalen Lösung von Ferro-Ferricyankalium der Fall, wenn $C_{Fe^{\cdots}} : C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 9:91$ ist. Es ist also solche Lösung mit Sauerstoff von 760 mm Druck im Gleichgewicht. Bei Gegenwart von mehr KOH oder von CH_3COOH gelang die Bestimmung nicht. Ähnlich liegt die Sache, wenn man statt mittels Sauerstoffbespülung die Elektrode durch Anlegen einer äußeren EMK mit Sauerstoff belädt und so den Gasdruck in der Elektrode variiert.

Erhöht man die Konzentration der Wasserstoffionen durch Säurezusatz, so erhöht sich gemäß der Gleichung



$$2\,Me^{n\cdot} + 2\,(m-n)\,H^{\cdot} = 2\,Me^{m\cdot} + (m-n)\,H_2$$

auch die Wasserstoffbeladung der Elektrode und dadurch der Lösungsdruck des Wasserstoffs, und zwar letzterer schon bei geringem Umsatz um viele Zehnerpotenzen; Gleichgewicht ist da, wenn Gleichung 5 erfüllt ist. Es ändert sich in meßbarer Weise also nichts anderes, als daß der Lösungsdruck des Wasserstoffs in demselben Verhältnis sich ändert, wie sich die Wasserstoffionenkonzentration geändert hat, und zwar ihr proportional. Demnach muß eine Ferri-Ferrocyankalilösung ihr Potential mit der Wasserstoffionenkonzentration nicht ändern. Versuche ergaben Potentiale einer $^1/_{10}$ n. Eisencyankalilösung in verdünnten Lösungen gegen die Kalomelelektrode

$\frac{C_{Ferri}}{C_{Ferro}}$	0,025 n. KOH	neutral	0,1 n. CH_3COOH
10 : 90	0,132	0,133	0,133
20 : 80	0,153	0,153	0,152
50 : 50	0,188	0,189	0,187
80 : 20	0,221	0,222	0,221
90 : 10	0,240	0,241	0,240

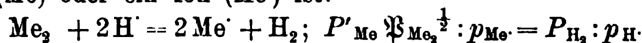
Die Sauerstoffbeladung dagegen ist der Konzentration der Wasserstoffionen umgekehrt proportional.

Um das Vorhandensein der Gasbeladungen experimentell nachzuweisen, wurden Elektroden, die sich mit einer Ferri-Ferrolösung

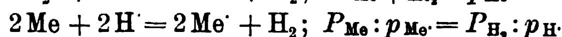
ins Gleichgewicht gesetzt hatten, schnell abgewaschen und ihr Potential in Säure oder Alkalilösung gemessen. Es zeigte sich, daß das Platin in Berührung mit solchen Lösungen seine elektromotorische Wirksamkeit in dem von der Theorie geforderten Sinne ändert und, in eine andere Lösung gebracht, langsam durch Fortdiffundieren der Gasbelegung sein natürliches Potential wieder erhält.

Die Potentialmessungen von Eisencyankaliumlösungen in wässerigen Lösungen von verschiedenem Säure- oder Alkalititer ergaben Abweichungen von der Formel von Peters, die sich übrigens auch in den Messungen von Peters über die Potentiale von Eisenlösungen wiederfinden. Diese Abweichungen lassen sich nicht durch Reaktion zwischen den Ionen des Oxydationsmittels und den Ionen der Säure- und Alkalilösungen erklären. Vielleicht hängen sie mit den von Smale gefundenen Abweichungen der Gaselektroden von der Theorie zusammen.

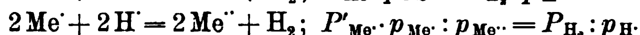
Verf. betrachtet nun den Lösungs- bezw. Umwandlungsdruck und die Existenzbedingungen für Ionen in Lösung. Die Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ geht wie andere Reaktionen nicht vollständig vor sich, sondern nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht. Es ist also stets H_2 und O_2 nebeneinander in der Lösung und zwar in Mengen, daß $\mathfrak{P}_{O_2} \cdot \mathfrak{P}_{H_2}^2 =$ konst. (die $\mathfrak{P}$-Werte sind die Partialdrucke). Gleichzeitig sind O''- und $H^{\cdot}$-Ionen in der Lösung. Kommt nun ein Stoff hinein, der sich oxydieren möchte, d. h. eine positive Ladung aufzunehmen bestrebt ist (der einen Lösungs- oder Umwandlungsdruck besitzt), so finden bis zum Eintritt eines Gleichgewichts folgende drei Reaktionen statt, je nachdem der Stoff ein Gas (Me_2), ein festes Metall (Me) oder ein Ion ($Me^{\cdot}$) ist:



$$Me_2 + 2H^{\cdot} = 2Me^{\cdot} + H_2; \quad P'_{Me}\,\mathfrak{P}_{Me_2}^{\frac{1}{2}} : p_{Me^{\cdot}} = P_{H_2} : p_{H^{\cdot}}$$



$$2Me + 2H^{\cdot} = 2Me^{\cdot} + H_2; \quad P_{Me} : p_{Me^{\cdot}} = P_{H_2} : p_{H^{\cdot}}$$



$$2Me^{\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Me^{\cdot\cdot} + H_2; \quad P'_{Me^{\cdot}} \cdot p_{Me^{\cdot}} : p_{Me^{\cdot\cdot}} = P_{H_2} : p_{H^{\cdot}}$$

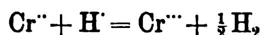
Die Gleichgewichte, bis zu denen diese Reaktionen gehen, sind durch die dahinter stehenden Gleichungen gegeben. Darin bedeuten $\mathfrak{P}$ Partialdrucke, P' Umwandlungsdrucke, P Lösungstensionen und p osmotische Drucke. Die Lösungstension P_{H_2} ist natürlich auch dem Partialdruck des Wasserstoffs proportional. Ist die linke Seite der Gleichung größer als die rechte, so geht die Reaktion von links nach rechts vor sich, Metall geht in Lösung oder wird höher aufgeladen, und Wasserstoffionen werden entladen (oder was dasselbe ist, Sauerstoff wird aufgezehrt). Dadurch wird $\mathfrak{P}_{H_2}$ größer, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Nun kann $\mathfrak{P}_{H_2}$ nicht unbegrenzt wachsen, es kann nicht über Atmosphärendruck werden, denn sonst würde Wasserstoff gasförmig entweichen. Ist die

linke Seite soviel größer, daß $\mathfrak{P}_{H_2}$ über Atmosphärendruck wachsen müßte, damit Gleichgewicht ist, so bedeutet das, die Reaktion verläuft unter Wasserstoffentwicklung, bis die Konzentration der entstehenden Ionen so groß, oder die des verschwindenden Stoffes so klein, oder beides so geändert ist, daß die linke Seite nicht mehr größer ist als die rechte. Ist dagegen die rechte Seite zu groß, so reduziert der Wasserstoff die Metallionen, es verschwindet dabei gasförmiger Wasserstoff, oder, was dasselbe ist, es entsteht Sauerstoff. Ebenso wie der Wasserstoff nicht unbegrenzt viel werden kann, so kann er auch nicht über eine bestimmte Konzentration abnehmen, denn er ist mit dem Sauerstoff durch die Gleichung

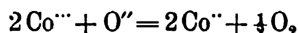
$$\mathfrak{P}_{O_2} \cdot \mathfrak{P}_{H_2}^2 = \text{konst.}$$

verbunden, und der Sauerstoff kann nicht über Atmosphärendruck zunehmen. Also, bleibt die linke Seite obiger Gleichung größer als die rechte, auch bei Atmosphärendruck des Wasserstoffs, so nimmt das Me eine Ladung auf, Wasserstoff wird entwickelt, und zwar so lange, bis die linke Seite gleich der rechten geworden ist. Da Umwandlungs- und Lösungsdruck konstant sind, so kann das Kleinerwerden nur durch die Vergrößerung der Konzentration der neugebildeten oder neu aufgeladenen Ionen entstehen. Dies Wachstum hat aber auch eine Grenze in der Löslichkeit des entstehenden Metallsalzes; in solchen Fällen, d. h. wenn der Quotient ‚Lösungsdruck oder Umwandlungsdruck der verschwindenden Metallmodifikation, dividiert durch die Konzentration der Ionen in an höher oxydiertem Salz gesättigter Lösung‘, stets größer bleibt als der Quotient ‚Lösungsdruck des Wasserstoffs von Atmosphärendruck durch Wasserstoffionenkonzentration, die gerade herrscht‘, so ist die betreffende niedrig geladene Metallmodifikation in Lösung nicht beständig. Die umgekehrte Betrachtung gilt bei umgekehrter Reaktion: Wenn der erste oben genannte Quotient stets kleiner ist als der Quotient ‚Lösungsdruck des Wasserstoffs bei einer Wasserstoffkonzentration, die dem Atmosphärendruck des Sauerstoffs entspricht, dividiert durch die Wasserstoffionenkonzentration‘, so müssen die höher oxydierten Metallionen verschwinden und reduziert werden, bis beide Quotienten gleich sind. Statt der einfachen Quotienten kann man die elektrolytischen Potentiale einsetzen (EP), und es lassen sich untere und obere Grenzen der Vorgänge für eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration angeben, da man die elektrolytischen Potentiale der Vorgänge $O_2 \rightarrow 2O''$ und $H_2 \rightarrow 2H^\cdot$ kennt. Sie liegen stets 1,08 Volt auseinander. Man kann demnach folgende Sätze über die Beständigkeit von Ionen aufstellen.

Die höhere Oxydationsstufe eines Stoffes ist in einer Lösung mit normalem Säuretiter nur in geringerer als normaler Konzentration beständig, sobald das EP des Stoffes kleiner ist als —1,08 (das EP $H_2 \rightarrow H^{\cdot}$ als Nullpunkt betrachtet). Die niedere Oxydationsstufe eines Ions ist in Lösungen mit normalem Säuretiter und bei normaler Konzentration der höherwertigen Ionen nicht in normaler Konzentration beständig, wenn ihr EP größer ist als $\pm 0,0$. Man kann die Konzentrationen, bis zu welchen ein Ion in wässeriger Lösung beständig ist, nach der osmotischen Theorie berechnen. Bei hinreichend großem oder kleinem EP liegen die Gleichgewichtskonzentrationen außerhalb der Grenze der chemischen Nachweisbarkeit, d. h. die betreffenden Ionen sind in der gegebenen Lösung praktisch nicht existenzfähig. Da die Grenzen durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration um 0,8 Volt geändert werden können, so gibt es viele Ionen, die in saurer Lösung in gewisser Konzentration existieren können, nicht aber in alkalischer, und umgekehrt. Es ist wahrscheinlich, daß viele Ionenarten in nicht wässerigen Lösungen existieren, von deren Existenz wir keine Ahnung haben, weil sie in wässeriger Lösung nicht existenzfähig sind. Im Anschluß an diese Betrachtungen zeigt Verf., daß Peters Messungen mit der Theorie in Einklang sind, daß alle die Ionen elektromotorisch unwirksam sind, die in der gegebenen Lösung weder durch Wasserstoff von Atmosphärendruck in meßbarer Menge reduziert, noch auch von Sauerstoff von Atmosphärendruck oxydiert werden. Solche Ionen sind z. B. Kobalti- und Chromoionen, die nach den Gleichungen



$$Cr^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + \tfrac{1}{2} H_2$$



$$2\,Co^{\cdot\cdot\cdot} + O'' = 2\,Co^{\cdot\cdot} + \tfrac{1}{2} O_2$$

Sauerstoff resp. Wasserstoff entwickeln. Diese Substanzen geben also den in ihnen stehenden Platinelektroden das Potential des H_2 resp. O_2 von Atmosphärendruck, unabhängig von ihrer Konzentration, so daß die Peterssche Gleichung nicht gelten kann. Ähnlich wie Kobaltlösungen verhalten sich Manganlösungen, die Peters gemessen hat und bei denen er die Gültigkeit seiner Formel nicht konstatieren konnte.

Cuprolösungen geben zwar bestimmte Potentiale, aber man kann die Peterssche Formel mit ihnen nicht prüfen wegen der schlechten Löslichkeit der Cuprosalze. Potentialmessungen mit gesättigten $CuCl$-Lösungen mit $CuCl_2$-Zusatz in angegebener Konzentration gegen eine Kalomelelektrode ergaben

Gehalt an $CuCl_2$	0,05	0,1	0,5	1,0 n
Potential	—0,395	—0,425	—0,490	—0,529

Stanno-Stannilösungen geben unbeständige Werte, die Potentiale fallen in den ersten Stunden, um dann wieder zu steigen.

Die Bildung von Übersäuren kann man sich nach der Gleichung

$$S'' + \oplus = S'; \quad \pi = A + RT \ln \frac{p_{S''}}{p_{S'}}$$

oder wenn dieselben die Doppelform S_2'' besitzen nach der Gleichung

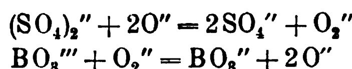
$$2S'' + 2\oplus = S_2''; \quad \pi = A + \frac{RT}{2} \ln \frac{(p_{S''})^2}{p_{S_2''}}$$

denken. Mischungen von S' und S''-Ionen haben das Potential π der dahinterstehenden Petersschen Formel, in der A wieder die Konstanten, p_S die osmotischen Drucke sind. Die erste Gleichung ließ sich an Manganat-Permanganatlösungen bestätigen. In normaler Kalilauge ergab sich A zu 1,367 im Mittel. In saurer Lösung versagt die Messung, weil sich Mangansuperoxyd aus derselben abscheidet. Auf das Potential von Persulfatlösungen hat das Sulfation keinen Einfluß, weil das Persulfation in wässeriger Lösung unbeständig ist. Das Potential einer Sulfat-Persulfatlösung ist deshalb größer als das einer Sauerstoffelektrode. Messungen gaben aber keinen konstanten Wert, der größte beobachtete Wert ist —1,5 Volt, also bedeutend höher als das Sauerstoffpotential. In alkalischer Lösung lag das höchste gemessene Potential bei —0,810 Volt, gegen die Elektrode $H_2 \rightarrow {}^1/_{10}\,n\,H^{\cdot}$. Es ist also das Potential nicht unabhängig von der $H^{\cdot}$-Konzentration, während die Theorie Unabhängigkeit fordert. Vielleicht besitzt die Überschwefelsäure in alkalischer Lösung einen anderen Molekularzustand als in saurer.

Verf. bestätigte den Befund von Haber[1], daß das Potential des Wasserstoffsuperoxyds sich mehr dem Sauerstoffpotential nähert, und ihm schließlich gleich wird, wenn man seine Konzentration verringert, jedoch negativ wird, wenn man sie erhöht, doch nicht über —0,8 für H = 0 sinkt. Haber schloß daraus, daß H_2O_2 als Reduktionsmittel wirkt. Verf. glaubt dagegen, daß diese Abweichung gegen die Theorie einer Oxydationselektrode nur darauf beruht, daß sich kein definiertes Gleichgewicht einstellt. Als Beweis führt er folgende Versuche an. Eine 0,1 n $FeCl_3$-Lösung in 0,1 n HCl gibt gegen H_2 | 0,1 HCl ein Potential von —0,872 Volt, was einer Ferro-Ferrimischung von 99 % Ferriionen entspricht. Fügt man H_2O_2 hinzu, so sinkt das Potential sofort auf —0,812, was einer Eisenmischung von 89 % Ferri entspricht. Es sieht also so aus, als ob Ferriionen durch das H_2O_2 reduziert seien. Treibt man

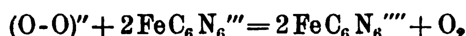
1) Jahrb. 7. 178.

aber das H_2O_2 durch Erhitzen aus, so steigt das Potential auf —0,907, was einer reinen, ferrofreien Ferrilösung entspricht und es läßt sich auch kein Ferro nachweisen. In Wirklichkeit hat also das H_2O_2 oxydierend gewirkt. Fügt man wieder H_2O_2 hinzu, so sinkt das Potential sofort wieder auf —0,812. Verf. faßt deshalb H_2O_2 als Übersäure des Wassers auf, deren Potential zwischen dem der Überschwefelsäure (die sich zu H_2O_2 spontan zersetzt) und dem der Überborsäure (Borsäure wird durch H_2O_2 zu Perborsäure umgewandelt) liegt:



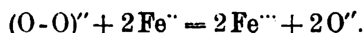
$$(SO_4)_2'' + 2O'' = 2SO_4'' + O_2''$$
$$BO_3''' + O_2'' = BO_3'' + 2O''$$

Durch die Annahme der Konstitution $2H^{\cdot} + (O\text{-}O)''$ erklärt sich auch die Tatsache, daß das H_2O_2 bald reduzierend, bald oxydierend wirkt. Ersteres tut es, wenn sein Ion in neutralen Sauerstoff übergeht:



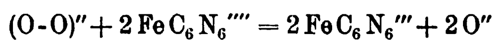
$$(O\text{-}O)'' + 2FeC_6N_6''' = 2FeC_6N_6'''' + O_2$$

oxydierend wirkt es, wenn es in O''-Ionen übergeht



$$(O\text{-}O)'' + 2Fe^{\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2O''.$$

Die Reaktion auf Eisencyanid ist umgekehrt, wenn sie in saurer Lösung stattfindet



$$(O\text{-}O)'' + 2FeC_6N_6'''' = 2FeC_6N_6''' + 2O''$$

und das kommt, weil durch die stark verschiedene O''-Konzentration in der Lösung das Ferri-Ferro-Potential sehr verschieden ist. Da H_2O_2 sich an der Platinelektrode sehr schnell zersetzt, muß die Elektrode mindestens das Potential der Sauerstoffelektrode bei Atmosphärendruck haben. Dies Potential hängt aber auch von der Konzentration der O''-Ionen ab, und wenn die gebildeten Sauerstoffionen in der unmittelbar benachbarten Lösung nicht schnell genug verschwinden, wenn z. B. die Reaktion $H + O'' = OH'$ nicht schnell genug geht, so wird dort die Konzentration der O''-Ionen zu groß, das Potential aber zu klein.

Karl Schaum gibt ebenfalls in einer Arbeit Über die Formeln bei Oxydationselektroden und Oxydationsketten[1] zunächst eine allgemeine Übersicht, und fügt spezielle Messungen hinzu. Verf. teilt die Oxydationsvorgänge ein in solche, bei denen die Ionen des Wassers nicht beteiligt sind, deren elektromotorische Kraft also unabhängig ist von der Wasserstoffionenkonzentration, z. B.



$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

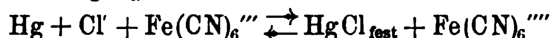
1) Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung der Naturw. Marburg v. 2. Febr. 1902.

und solche, deren EMK von der H˙-Konzentration abhängig ist, z. B.



$$2\,CrO_4'' + 16\,H^{\cdot} + 3\,Sn^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 8\,H_2O.$$

Verf. spezialisiert die van't Hoffsche Energiegleichung für eine Reihe von solchen Vorgängen mit der Annahme, daß der Ladungsaustausch zwischen Elektrode und Ionen direkt stattfindet; ferner leitet er die EMK-Formeln unter der Nernstschen Annahme ab, daß die Platinelektroden in Oxydations- resp. Reduktionsmitteln als Sauerstoff bezw. Wasserstoffelektroden aufzufassen sind, und kommt zu denselben Gleichungen, wie vorauszusehen war. Verf. hat zusammen mit H. von der Linde Ferri-Ferrocyan-Elektroden bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Ferri- und Ferrocyanalkali gemessen. Berechnet man aus den 25 Messungen bei 25° die Gleichgewichtskonstante k, so erhält man im Mittel $\log k = 11{,}63$ (die Zahlen bewegen sich zwischen 11,44 und 11,90, und zeigen einen schwachen Gang); bei 50° ist $\log k = 12{,}215$ im Mittel; hier ist die Konstanz weniger gut, aber die Größenordnung 10^{12} für k bleibt gewahrt. In analoger Weise erhielt Verf. für den Vorgang



$$Hg + Cl' + Fe(CN)_6''' \rightleftarrows HgCl_{fest} + Fe(CN)_6''''$$

die Konstante für $25° = 10^{1,24}$, für $50° = 10^{0,54}$. Die van't Hoffsche Gleichung für die Beziehung von Wärmetönung zu der Differenz zwischen k Werten verschiedener Temperatur ergab für die Wärmetönung der Reaktion $Fe(CN)_6''' \rightleftarrows Fe(CN)_6''''$ den Wert 42639 cal, für die andere Reaktion 51465 cal. Während sich so die Ferro-Ferricyanelektrode als umkehrbar erwiesen hat, war an der Sulfit-Sulfatelektrode keine praktische Umkehrbarkeit zu erkennen, auch nicht bei Zusatz von Benzylalkohol, was nach früheren Versuchen des Verf. der Fall zu sein schien.[1]

G. Bodländer und O. Storbeck haben in zwei Arbeiten: Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen[2], deren teilweisen Inhalt Bodländer in einem Vortrage Über die Chemie der Cuproverbindungen[3] zusammenfaßt, die Abscheidungsspannung der Cuproionen und die Menge der Cuproionen in Lösungen von Cuproverbindungen bestimmt und die Frage beantwortet, ob Cuproionen die Form $Cu^{\cdot}$ oder $Cu_2^{\cdot\cdot}$ haben. Um die Abscheidungsspannung kennen zu lernen, mußte zunächst eine Cuprolösung von bekannter Cuproionenkonzentration dargestellt werden. Die Löslichkeitsbestim-

1) Jahrb. 8. 207.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 31. 1—41 und 458—476.

3) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 514.

mung von Cuprochlorid in reinem Wasser scheiterte, weil das Salz nach der Formel



$$2\,CuCl \rightleftarrows CuCl_2 + Cu$$

zerfällt, auch Hydrolyse in Hydroxydul und Salzsäure eintritt. Außerdem ist das Cuprochlorid zum Teil in Form komplexer Ionen vorhanden. Um die Formel der Komplexionen sowie auch der Cuproionen selber (ob $Cu_2^{\cdot\cdot}$ oder $Cu^{\cdot}$) kennen zu lernen, wurden Löslichkeitsbestimmungen in Wasser (ca. 0,5 mg im Liter), in Chlorkaliumlösung und bei Gegenwart überschüssiger Cuproionen angestellt. Es ergab sich, daß in verdünnten KCl-Lösungen bis 0,2 n der Ausdruck

$$K_1 = \frac{Cl'}{(CuCl)_m Cl'} = \frac{KCl - Cu}{Cu} = 20{,}2$$

konstant ist, bei hohen Konzentrationen aber nicht mehr. Daraus ergibt sich, daß bei kleinen KCl-Konzentrationen sich in dem komplexen Anion nur ein Chloratom mit dem CuCl verbindet, bei höheren über 1,0 n jedoch mehrere. Nun enthält eine gesättigte reinwässerige Cuprolösung, wie Verff. analytisch festgestellt haben bei 20°

Ges. Kupfer	$CuCl_2$	Cl	CuCl ber.	CuCl maßanalytisch	HCl
2,851	2,222	5,436	0,634	0,451	0,401.

Hieraus und aus dem Werte $K_1 = 20{,}2$ läßt sich berechnen, daß die Menge der freien Cuproionen 0,000371 n ist, wenn das Cuprochlorid CuCl, aber 0,0001746, wenn es Cu_2Cl_2 zu schreiben ist. Aus weiteren Messungen ergab sich, daß das Cuprokupfer in Lösungen, die für Cl'-Ionen unter 0,5 n sind, vorwiegend in Form der Ionen $CuCl_2'$, in konzentrierten Lösungen als $CuCl_3''$ vorhanden ist, und daß die komplexen Ionen nur ein Atom Kupfer enhalten. Dies wurde durch Messung von Konzentrationsketten festgestellt. Die eine Kupferelektrode stand in einer mit Cuprochlorid nicht vollkommen gesättigten Lösung von KCl, die andere in einer ebensolchen, der aber noch eine zweite Portion KCl-Lösung derselben Konzentration zugegossen war. Hat nun die Verbindung die Form $KCuCl_2$ oder K_2CuCl_3, so berechnet sich, wenn die Verdünnung im zweiten Elektrodenraum im Verhältnis 1 : n erfolgt, gleichviel, ob die Cuproionen die Form $Cu^{\cdot}$ oder $Cu_2^{\cdot\cdot}$ haben, die EMK zu 0,058 log n, ist dagegen die Komplexverbindung K_2CuCl_3, so ergibt sich die EMK zu 0,029 log n. War n = 4, so fand sich die EMK zu 0,0336, während 0,058 log 4 = 0,0348 und 0,029 log 4 = 0,0174 ist. Demnach muß das Komplex entweder die Form $CuCl_2'$ oder $CuCl_3''$ haben. Dasselbe fand sich in konzentrierten Lösungen. Da nun oben nachgewiesen ist, daß in verdünnten Lösungen sich nur ein Cl-Ion mit dem CuCl verbindet, in konzen-

trierten Lösungen aber zwei, so ergibt sich, daß die Formel des Komplexsalzes in verdünnten Lösungen $KCuCl_2$, in konzentrierten K_2CuCl_3 ist. Damit ist aber noch keine Entscheidung getroffen, ob das Kupfer auch in den Cuproionen einwertig ist, sondern nur, daß es es im Komplex ist. Um ersteres festzustellen muß man sehen, ob das Verhältnis Cupriion:Cuproion oder das Verhältnis Cupriion:(Cuproion)^2 konstant ist oder ob das Löslichkeitsprodukt Cuproion $\times$ Chlorion oder Cuproion $\times$ (Chlorion)^2 einen konstanten Wert hat. Dazu kennt man aber die Dissoziation des Cuprichlorids nicht genügend, namentlich nicht in Gegenwart von KCl.

Verff. versuchten es deshalb mit Cuprobromid. Auch hier setzt sich das Cuprosalz im Wassser in Cuprisalz und Kupfer um. Man fand bei Löslichkeitsversuchen in Wasser bei 20°

Brom	Gesamtkupfer	Cuprikupfer	Cuprokupfer	
0,432	0,3157	0,2096	0,1061	millimol/Liter.

Löslichkeitsversuche ergaben wiederum, daß in Lösungen von KBr unter 0,08 Mol/Liter KBr die Komplexionen die Form $(CuBr)_m Br'$ haben, oberhalb dagegen auch Ionen $(CuBr)_m Br_2''$ auftreten. Dann wurden Konzentrationsketten gemessen mit an Bromkalium gleicher, an komplexem Salz verschiedener Konzentration der beiden Elektrodenräume. Es ergab sich, daß das komplexe Cuproion auch hier nur ein Cu-Atom enthält. Hielt man den Kupfergehalt konstant und machte die Bromkonzentration verschieden, so ergaben sich EMK, die darauf hinweisen, daß auch nur zwei Chloratome im Komplex sind. Das Anion desselben hat also die Form $CuBr_2'$.

Um die Formel der freien Cuproionen festzustellen, zieht man ebenfalls die Löslichkeitsversuche des CuBr in Bromkalium heran. Es ergibt sich daraus, daß wenn das Cuproion $Cu^{\cdot}$ wäre, das Gleichgewicht zwischen Cupro und Cupri $\frac{Cu^{\cdot\cdot}}{(Cu^{\cdot})^2} = 2{,}02 \cdot 10^4$ wäre, dagegen, wenn man es $Cu_2^{\cdot\cdot}$ zu schreiben hätte, $\frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Cu_2^{\cdot\cdot}} = 2{,}02$. Aus den Chloridmessungen ergaben sich aber die Werte $\frac{Cu^{\cdot\cdot}}{(Cu^{\cdot})_2} = 1{,}57 \cdot 10^4$ und $\frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Cu_2^{\cdot\cdot}} = 5{,}6$. Es herrscht also nur Übereinstimmung, wenn man annimmt, daß das Cuproion einatomig ist. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man Konzentrationsketten der Form

$$Cu \mid CuCl_{fest} \text{ in } 0{,}1\,KCl - 0{,}1\,KBr \text{ mit } CuBr_{fest} \mid Cu$$

mißt. Die EMK derselben ist

$$E = 0{,}0577 \log \frac{K_{Cl} \cdot Br'}{Cl' \cdot K_{Br}},$$

wenn man K_{Cl} resp. K_{Br} die Löslichkeitsprodukte von CuCl und CuBr, und Cl' resp. Br' die Chlor- bezw. Bromionkonzentrationen nennt. Setzt man die im Laufe dieser Arbeit erhaltenen Werte ein, so bekommt man, wenn man $Cu^{\cdot}$ als richtig annnimmt $E = 0{,}0854$, wenn man dagegen $Cu_2^{\cdot\cdot}$ annimmt $E = 0{,}0744$. Gemessen wurde 0,086, was dem ersten Werte hinreichend nahe kommt.

Beim Gleichgewicht der Reaktion $Cu + Cu^{\cdot\cdot} = 2\,Cu^{\cdot}$ ist die Abscheidungsspannung von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$ gleich. Ist diese bei anderen $Cu^{\cdot\cdot}$- resp. $Cu^{\cdot}$-Konzentrationen E_i resp. E_0, und die Konzentration beim Gleichgewicht i resp. o, so ergiebt sich

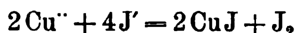
$$E_i - 0{,}0289 \log i = E_0 - 0{,}0578 \log o$$

$$E_0 = E_i - 0{,}0289 \log \frac{i}{o^2}.$$

E_i kennen wir, es ist nach Wilsmore $-0{,}329$. i/o^2 ist nach den Messungen

	mit CuBr	CuCl in Wasser	CuCl in KCl-Lösung
i/o^2 ·	$2{,}02 \cdot 10^4$	$1{,}57 \cdot 10^4$	$2{,}67 \cdot 10^4$
E_0	$-0{,}454$	$-0{,}450$	$-0{,}457$
			Mittel 0,454.

Cuprojodid löst sich im Wasser zu wenig, um eine Zersetzung in Cuprijodid und Kupfer zu erleiden. Die maßanalytische Bestimmung des Cuprikupfers mit Jod geschieht nach der Formel



$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 4\,J' = 2\,CuJ + J_2$$

und diese Reaktion ist umkehrbar, es geht also Cuprojodid als Cuprisalz in Lösung, wenn man es mit Jod schüttelt. Dieses Gleichgewicht läßt sich nun ebenfalls zur Berechnung der Abscheidungsspannung des Cuproions aus seiner normalen Lösung verwenden. Man erhält so $-0{,}453$ Volt in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem früheren Werte. Berechnet man es aus der Annahme, daß das Cuproion $Cu_2^{\cdot\cdot}$ zu schreiben ist, so ergibt sich wiederum keine Übereinstimmung, so daß auch hieraus auf die Formel $Cu^{\cdot}$ zu schließen ist. Die Formel $Cu^{\cdot}$ entspricht der Stellung des Kupfers im periodischen System, in welchem das Kupfer unter den einwertigen Elementen steht. Das Quecksilber dagegen ist auch in den Merkuroverbindungen nach Ogg ein zweiwertiges Element, indem die Merkuroionen die Formel $Hg_2^{\cdot\cdot}$ besitzen. Auch das entspricht der Stellung des Elementes im System.

Die Löslichkeitsprodukte für die Cuprohaloide nehmen entsprechend der von Bodländer aufgestellten Regel mit der Entladungsspannung des Halogens ab. Sie betragen für

CuCl	CuBr	CuJ
$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$4{,}15 \cdot 10^{-8}$	$5{,}06 \cdot 40^{-12}$.

Die Neigung zur Komplexbildung scheint der von Abegg und Bodländer aufgestellten Regel zu widersprechen, nach der die Komplexbildung um so stärker sein müßte, je geringer die Elektroaffinität der Bestandteile des Komplexes ist. Nun löst sich Cuprochlorid ziemlich leicht in Chloridlösungen auf unter Bildung der Komplexionen $CuCl_2'$ in verdünnten, $CuCl_3''$ in konzentrierteren Lösungen. Cuprobromid ist weniger, Cuprojodid noch weniger in den Lösungen der entsprechenden Alkalihaloide löslich. Die Neigung zur Komplexbildung muß aber nach der Größe der Komplexkonstanten beurteilt werden, welche für das Komplexion $CuCl_2'$ sich aus der Formel

$$\frac{(CuCl_2')}{(Cu^{\cdot})(Cl')^2} = k$$

ergibt. Diese Konstante ist außer durch die Löslichkeit in Alkalihaloiden auch durch die Löslichkeit im Wasser bedingt. Ihr Wert beträgt für:

$CuCl_2'$	$CuBr_2'$	CuJ_2'
$3{,}95 \cdot 10^4$	$1{,}1 \cdot 10^5$	$1{,}55 \cdot 10^8$,

nimmt also vom Chlorid zum Jodid der Theorie entsprechend zu. Die freie Bildungsenergie der Cuprohaloide läßt sich aus deren Löslichkeiten und dem elektrolytischen Potential des Cuprokupfers und der Halogene berechnen. Sie beträgt bei 20°

	Freie Bildungsenergie	Bildungswärme
CuCl	30000 cal.	32900
CuBr	22300 „	25000
CuJ	16600 „	16300.

Potential der unterchlorigen Säure. — E. Müller hat früher[1] gefunden, daß bei der Messung der anodischen Zersetzungsspannung von Chloridlösungen mit einer Platinspitze als Anode und einer Wasserstoffelektrode als unpolarisierbare Kathode außer dem bekannten Knick bei 1,3 Volt auch ein zweiter auftritt, der etwa 0,6 Volt höher, also bei 1,9 liegt (Nernstsche Zählung; nach Ostwaldscher Zählung, wie in Fig. 35, liegen die beiden Werte bei etwa 1,6 und 2,2).

1) Jahrb. 7. 226.

Unterhalb des höheren Wertes ist die Stromstärke, die man hindurch bekommt, sehr gering, wenn man eine Anode aus glattem Platin wählt, woraus für die Chloratdarstellung die Notwendigkeit folgt, mehr als 2,2 Volt anzuwenden. Müller wiederholte in einer Arbeit: Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure[1] zunächst die Zersetzungsspannungsmessungen. Die Resultate sind in der Fig. 35 wiedergegeben. An platiniertem Platin ist der Verlauf ein ganz anderer als an glattem. Die frühere

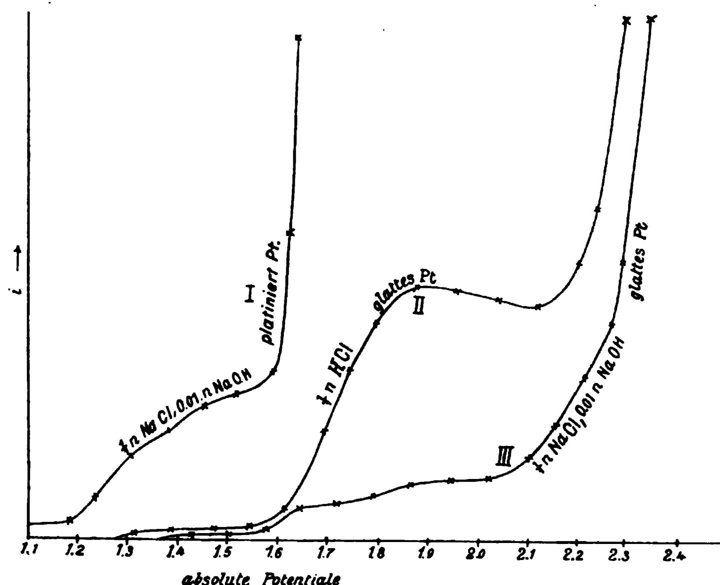


Fig. 35.

Annahme, daß der zweite Knickpunkt derjenige der Cl'-Entladung ist, hält Verf. nicht aufrecht, da sich aus HCl schon dicht über 1,6 Volt abs. Chlor entlädt. Auch Chloratbildung kann nicht die Ursache dieses Knickpunktes sein, denn bei der Elektrolyse bildet sich zu Beginn überhaupt kein Chlorat, wenigstens nicht in neutralen Lösungen. Wohl aber ist die Annahme diskutierbar, daß sich beim ersten Knickpunkt eine metastabile Verbindung bildet, die an platiniertem Platin sofort zerfällt, z. B. HClO, an glattem Platin aber haltbar ist, und an letzteren infolgedessen eine starke Polarisation hervorruft, die das Ansteigen des Stromes verhindert. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde das Potential der unterchlorigen Säure bei verschiedenen Konzentrationen derselben und verschiedenen Zusam-

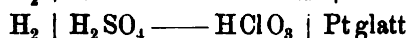
1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 425—439.

mensetzungen des Elektrolyten gemessen. Die gemessenen Ketten hatten die Form


$H_2 \mid nH_2SO_4 —— K_2SO_4$ in Gelatine $—— nH_2SO_4 + cHClO \mid Pt.$

Die Normalität c der HClO wurde variiert. Die Temperatur war 20° (Thermostat). c bedeutet Äquivalente aktiven Hypochloritsauerstoffes (durch 2 zu dividieren, um die Molekularkonzentration an HClO zu erhalten). Benutzt man in der HClO-Lösung platiniertes Platin, so fällt die EMK mit der Zeit stark wegen Zersetzung des HClO; es wurde deshalb glattes Platin gewählt. Ferner wurden Ketten des Typus


$H_2 \mid nNaOH —— nNaOH + cNaClO \mid$ Pt glatt.


$H_2 \mid H_2SO_4 —— HClO_3 \mid$ Pt glatt

gemessen, letztere, um festzustellen, inwieweit $HClO_3$, welches stets in geringen Mengen in HClO-Lösungen vorhanden ist, das Potential

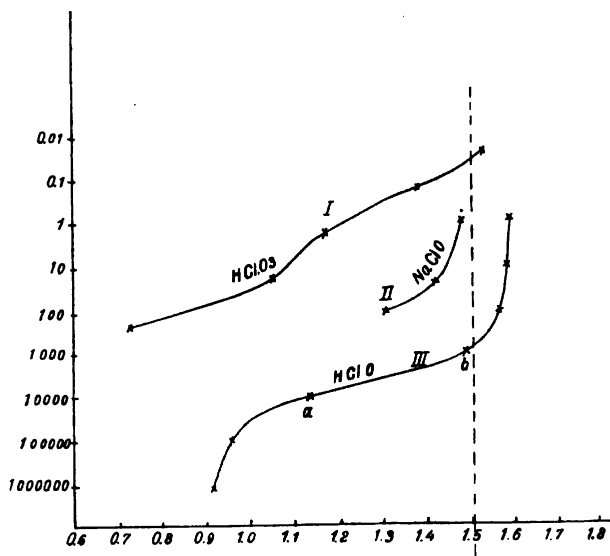
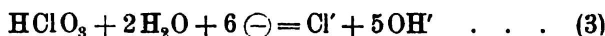


Fig. 36.

der HClO ändern kann. Die Konstanz der Elemente ist nicht sehr groß, doch genügend, um daraus unzweideutige Schlußfolgerungen zu ziehen. Fig. 36 gibt die Resultate wieder.

Als Abszissen sind die Potentiale, gemessen gegen H_2 in einer Lösung gleicher H-Ionenkonzentration als Nullpunkt eingezeichnet, als Ordinaten die Anzahl Liter, die ein Äquivalent aktiven Sauerstoffs enthalten, und zwar in logarithmischer Progression. Zunächst sieht man aus einem Vergleich der Kurven I und III, daß die Chlorsäure,

wie zu erwarten, selbst in sehr starken Konzentrationen sich in ihren Potentialwerten weit unter denen der unterchlorigen Säure geringerer Konzentration hält, daß also die geringe Menge Chlorsäure, welche sich in den Lösungen der HClO befindet, das Potential der letzteren nicht beeinflussen kann. Die Abhängigkeit des Potentials der Chlorsäure von ihrer Konzentration gibt eine geradlinige Kurve. Nimmt man an, daß die elektromotorische Betätigung der Chlorsäure nach

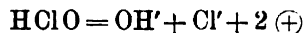


$$HClO_3 + 2H_2O + 6 \ominus = Cl' + 5OH' \quad . \; . \; . \quad (3)$$

erfolgt, so ist ihr Potential gegeben durch

$$\frac{RT}{6} \ln \frac{c_{HClO_3} \cdot c^2_{H_2O}}{c_{Cl'} \times c^5_{OH'}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Was Kurve III anlangt, so ist der mittlere Teil geradlinig, dort ist also die EMK dem log der Konzentration proportional. Nimmt man für die elektromotorische Betätigung die Formel



$$HClO = OH' + Cl' + 2 \oplus$$

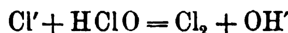
an, so folgt für das Potential

$$\frac{RT}{2} \ln \frac{c_{HClO}}{c_{Cl'} \cdot c_{OH'}},$$

woraus, da bei den Versuchen die Konzentrationen von Cl' und OH' konstant sind, weiter sich ergibt

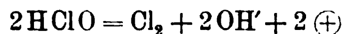
$$\frac{RT}{2} \ln c_{HClO}.$$

Die Abweichung von der Geraden links ist vermutlich dem in der Platinelektrode anwesenden Sauerstoff zuzuschreiben, der ein größeres Oxydationspotential hat als die verdünnten HClO-Lösungen, die Abweichung rechts zeigt das Eintreten eines neuen Gleichgewichts, das wahrscheinlich durch das Auftreten der Reaktion



$$Cl' + HClO = Cl_2 + OH'$$

verursacht wird. Es ist dann der das Potential bestimmende Vorgang



$$2HClO = Cl_2 + 2OH' + 2 \oplus$$

und sein Potential bei konstanter OH'-Konzentration:

$$\frac{RT}{2} \ln \frac{c^2_{HClO}}{c_{Cl_2}}.$$

Die Kurve für die Messungen mit NaClO zeigt, daß das Oxydationspotential derselben kleiner ist als das der Säure HClO. Wären die ClO'-Konzentrationen maßgebend für das Potential, so könnten beide nicht sehr verschieden sein, jedenfalls aber müßte, wenn ein Unterschied vorhanden ist, das Oxydationspotential des NaClO das

größere sein, weil eine NaClO-Lösung mehr dissoziiert ist, also mehr ClO′-Ionen enthält. Wahrscheinlich ist deshalb die elektromotorische Wirkung den HClO-Molekülen zuzuschreiben, die in einer NaClO-Lösung wegen der Hydrolyse dieses Salzes ebenfalls, nur in kleinerer Menge vorhanden sind. Dafür spricht auch, daß zwar die EMK der HClO in saurer Lösung einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, in alkalischer Lösung dagegen einen positiven, der dadurch zustande kommt, daß der positive Temperaturkoeffizient der Hydrolyse den negativen des HClO-Potentials überwiegt.

Mischt man NaClO zu HClO, so muß das Potential fallen, denn es ist abhängig von der Konzentration der OH′-Ionen, diese von der der H˙-Ionen, und diese wieder von der der ClO′-Ionen

$$\varepsilon = \frac{RT}{2} \ln \frac{c_{\mathrm{ClOH}}}{c_{\mathrm{OH'}} \cdot c_{\mathrm{Cl'}}}; \quad \mathrm{const} = c_{\mathrm{OH'}} \times c_{\mathrm{H^{\cdot}}}; \quad \mathrm{const} = \frac{c_{\mathrm{H}} \cdot c_{\mathrm{ClO'}}}{c_{\mathrm{HClO}}}.$$

Da aber HClO sein Na-Salz oxydiert: $NaClO + 2HClO = NaClO_3 + 2HCl$, so muß das Potential mit der Zeit wieder wachsen, und

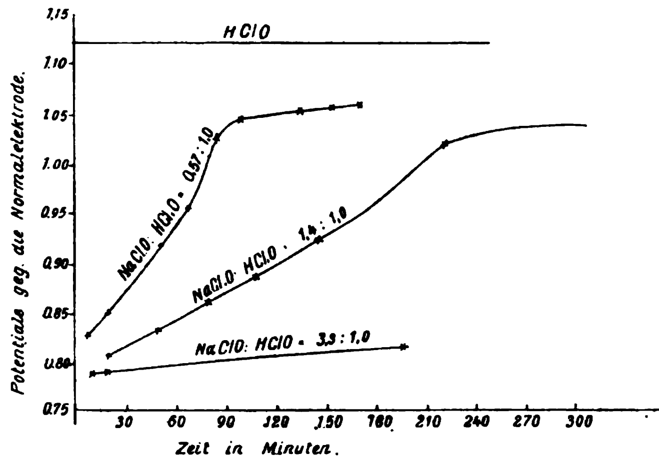


Fig. 37.

zwar asymptotisch demjenigen Wert zu, den HClO ohne NaClO-Zusatz hat. Dies Ansteigen muß um so schneller erfolgen, je kleiner das Verhältnis NaClO : HClO zu Anfang ist, was die in Fig. 37 zusammengestellten Messungen bestätigen.

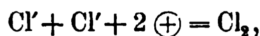
Wendet man die Erklärung von Haber, die er für den doppelten Knickpunkt bei H_2O, 1,08 und 1,67 heranzieht[1], auch hier auf das Gleichgewicht



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

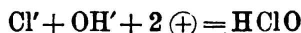
1) Jahrb. 7. 179.

an, indem man der Anschauung von Bredig, das HClO sei H_2O_2, in welchem ein OH durch Cl ersetzt ist, folgt, so entspricht der Knick bei 1,6 Volt hier dem Stromdurchgang, bei dem sich das chlor-unterchlorigsaure Gleichgewicht einstellt, derjenige, der um etwa 0,6 Volt höher gelegen ist, dem Mehraufwand an freier Energie, welchen das Ausbleiben, resp. Zurücktreten der Katalyse der HClO und somit die mangelhafte oder fehlende Gleichgewichtseinstellung nach obiger Gleichung nötig macht; der bei diesem zweiten Knickpunkt erfolgende plötzliche Stromdurchgang würde dadurch zustande kommen, daß das unter den obwaltenden Umständen erreichbare Konzentrationsmaximum der HClO überschritten wird. Die Sache kommt darauf hinaus, daß an platinierten Elektroden wesentlich der Vorgang



$$Cl' + Cl' + 2 \oplus = Cl_2,$$

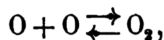
an glatten jedoch



$$Cl' + OH' + 2 \oplus = HClO$$

stattfindet. Da aber durch Cl_2 und Wasser stets HClO entsteht, so läuft die Sache darauf hinaus, daß an glattem Platin wegen seiner geringeren zerstörenden Wirkung auf das HClO eben eine höhere Konzentration von HClO entstehen kann. Da aber auch blankes Platin, wenn auch langsam, auf das HClO wirkt, so ist das an ihm gemessene Potential des HClO auch noch nicht das richtige; um dieses zu erhalten, müßte man ein Metall nehmen, das nicht auf HClO einwirkt.

Ähnliches wie hier findet sich übrigens auch bei anderen Elektrolyten; es zeigt z. B. platiniertes Platin in Schwefelsäure und Natronlauge ebenfalls ein anderes Potential als blankes (vgl. S. 329). Ist die Ursache eine ähnliche, wie sie für Chlorelektroden in Chloridlösungen vom Verf. angenommen wird, so müßte man das entstehende Zwischenprodukt ebenso nachweisen können, wie hier die unterchlorige Säure. — Eine andere Erklärung für das verschiedene Potential an glatten und platinierten Elektroden wäre die, daß die Geschwindigkeit der Reaktion



$$O + O \rightleftarrows O_2,$$

die an platiniertem Platin größer ist, eine Rolle spielt. Zwischen dieser und des Verf. Auffassung, daß die Geschwindigkeit der HClO-Zersetzung maßgebend ist, ist eine Entscheidung kaum zu erhoffen.

Im Anschluß an diese Arbeit Müllers weist R. Luther in einer gleichnamigen Arbeit nach[1], daß man das elektromotorische

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 601—604.

Verhalten der unterchlorigen Säure auf Grund der Messungen Jakowkins[1] über die „Hydrolyse des Chlors in wässerigen Lösungen" vorausberechnen kann, wenn man ähnliche Betrachtungen, wie Luther sie über das Gleichgewicht



$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

anstellte[2], auf das Gleichgewicht

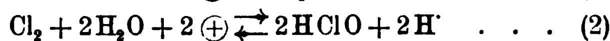


$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO$$

anwendet. Das Chlor tritt hier in drei Oxydationsstufen auf. Denkt man sich drei ideal unangreifbare Elektroden, an deren jeder nur ein Vorgang von den dreien vor sich geht, die den Übergang der drei Oxydationsstufen ineinander zur Folge haben, so müssen sämtliche drei Elektroden dieselbe EMK gegen eine Lösung haben, in der obiges Gleichgewicht sich eingestellt hat, und die Differenz zweier dieser Potentiale muß Null sein. Die drei Vorgänge sind nun:



$$2\,Cl' + 2\oplus \rightarrow Cl_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$



$$Cl_2 + 2\,H_2O + 2\oplus \rightleftarrows 2\,HClO + 2\,H^{\cdot} \quad . \; . \; . \quad (2)$$



$$2\,Cl' + H_2O + 4\oplus \rightleftarrows 2\,HClO + 2\,H^{\cdot} \quad . \; . \; . \quad (3)$$

Von Cl' kommt man entweder direkt oder auf dem Umweg über Cl_2 zu dem HClO. Die Potentiale dieser drei Vorgänge, die an den Elektroden *A*, *B* und *C* stattfinden sollen, sind:

$$\pi_A - \pi_{\text{Flüssigkeit}} = {}_0\pi_A + \frac{RT}{2F} \ln \frac{Cl_2}{Cl'^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

$$\pi_B - \pi_{\text{Flüssigkeit}} = {}_0\pi_B + \frac{RT}{2F} \ln \frac{HClO^2 \times H^{\cdot 2}}{Cl_2} \quad . \; . \quad (2)$$

$$\pi_C - \pi_{\text{Flüssigkeit}} = {}_0\pi_C + \frac{RT}{2F} \ln \frac{HClO \times H^{\cdot}}{Cl'}. \quad . \; . \quad (3)$$

In diesen Formeln (wie auch weiterhin) bedeuten Cl_2, Cl', HClO, $H^{\cdot}$ die Konzentrationen (in Mol pro Liter) von Chlor, Chlorion, unterchloriger Säure, Wasserstoffion. Die Konzentration des Wassers ist als praktisch konstant angenommen worden. Die linken Seiten der Gleichungen $\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Flüssigkeit}}$ bedeuten die algebraische Differenz zwischen den auf einen willkürlichen gemeinsamen Nullpunkt (z. B. die Wasserleitung) bezogenen Potentialen der Elektrode und einer theoretischen Tropfelektrode (Kalomelelektrode 0,56); ${}_0\pi_A$, ${}_0\pi_B$, ${}_0\pi_C$ sind die sogenannten „elektrolytischen Potentiale", oder besser die „normalen elektromotorischen Kräfte" der drei Elektroden, d. h. die

---

1) Jahrb. 6. 95.

2) Ib. 8. 211.

Werte von $\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Flüssigkeit}}$ für den Fall, daß sämtliche unter dem Logarithmus stehende Konzentrationen $= 1$ sind.

Wenn die drei Oxydationstufen miteinander im Gleichgewicht stehen, so ist einerseits nach Jakowkin:

$$\frac{Cl_2}{H^{\cdot} \cdot Cl' \cdot HClO} = K \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

anderseits haben dann die drei Elektroden die gleiche Potentialdifferenz gegen die Lösung, woraus folgt, daß

$$_0\pi_B - {}_0\pi_A = \frac{RT}{F} \ln K = 2({}_0\pi_C - {}_0\pi_A) = 2({}_0\pi_B - {}_0\pi_C). \quad (5)$$

Von diesen drei Gleichungen sind nur zwei unabhängig, die dritte eine abgeleitete. Wir haben also zwei unabhängige Gleichungen mit vier Variablen, nämlich $_0\pi_A$, $_0\pi_B$, $_0\pi_C$, K. K ist nach Jakowkin bei $25^0 = 2570$, die normale EMK der Chlorion-Chlorelektrode ($\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Flüssigkeit}}$) $= 1{,}67$ Volt. Setzt man diese Werte in obige Gleichungen ein, so ergibt sich:

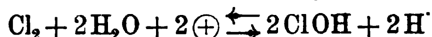
π Elektrode — π Elektrolyt für	Volt
Chlorion-Chlor-Elektrode	$+ 1{,}67 + 0{,}029 \log \frac{Cl_2}{Cl'^2}$,
Chlor-Unterchlorigsäure-Elektrode	$+ 1{,}87 + 0{,}029 \log \frac{HClO^2 \cdot H^{\cdot 2}}{Cl_2}$,
Chlorion-Unterchlorigsäure-Elektrode	$+ 1{,}77 + 0{,}029 \log \frac{HClO \cdot H^{\cdot}}{Cl'}$.

Rechnet man nun hiernach aus den von Müller bei den verschiedenen HClO-Konzentrationen gewonnenen Werten des Potentials seiner Elektrode, wie sie in der dritten Reihe folgender Tabelle zu finden sind, die Cl_2- resp. Cl'-Konzentrationen aus, die nach obigen Gleichungen vorhanden sein müßten, wenn 1. die Elektrode als $Cl_2 \rightarrow HClO$-, 2. als $Cl' \rightarrow HClO$-Elektrode aufgefaßt wird, so ergeben sich die in der Tabelle in den beiden letzten Reihen verzeichneten Konzentrationen.

$H^{\cdot}$	Konzentration HClO	Gemessene EK $\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Flüssigkeit}}$	Berechnete Konzentration Cl_2 für B	Cl' für C
0,5	0,49	+ 1,85	0,29	0,00043
—	0,14	+ 1,86	0,01	0,000056
—	0,06	+ 1,85	0,0044	0,000053
—	0,005	+ 1,84	0,000067	0,00001
—	0,0005	+ 1,75	0,00085	0,0012
—	0,00005	+ 1,40	$1 \cdot 10^7$	$14 \cdot 10^7$
—	0,000005	+ 1,23	$7 \cdot 10^{10}$	$7 \cdot 10^{13}$
0,06	0,14	1,86	0,01	0,00035

Die EMK-Werte 1,23, 1,40 und 1,75 geben bei beiden Auffassungen unmögliche Chlorkonzentrationen, denn sie sind größer, als die angewendeten Chlormengen, die in der ersten Reihe stehen. Ferner sind die unter der vierten Reihe stehenden Cl_2-Konzentrationen nicht wahrscheinlich. Die erste würde an Chlor sechsfach gesättigt sein (die Löslichkeit des Chlors ist 0,06), die anderen sind bei der von Müller verwendeten Vorbehandlung (Durchblasen von Luft während zehn Minuten) äußerst unwahrscheinlich. Es bleibt nur die Annahme übrig, daß die Elektrode (in der Nähe von 1,85 Volt) als Chlorion-Unterchlorigsäure-Elektrode wirkt, und daß die Konzentration des Chlorions klein, aber angenähert proportional der Konzentration der verwendeten unterchlorigen Säure war. Müller sieht die Werte von 1,4 und 1,75 Volt als die zuverlässigsten an, und glaubt sie dem Vorgang $Cl' \rightarrow HClO$ zuschreiben zu müssen, während er bei 1,85 den Vorgang $Cl_2 \rightarrow HClO$ annimmt. Luther weist darauf hin, daß diese Annahmen in Anbetracht obiger Rechnung sich nicht aufrecht erhalten läßt.

Auch das elektromotorische Verhalten der Chlorsäure läßt sich annähernd vorausberechnen. Aus der Tatsache, daß unterchlorige Säure (in saurer Lösung) fast vollständig in Chlorsäure und Chlor zerfällt, und daß der umgekehrte Vorgang nicht meßbar erfolgt, ist zu schließen, daß eine Chlor-Unterchlorigsäure-Elektrode



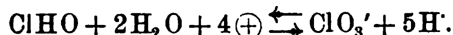
$$Cl_2 + 2H_2O + 2\oplus \rightleftarrows 2ClOH + 2H^{\cdot}$$

ein höheres normales Oxydationspotential als eine Chlor-Chloratelektrode



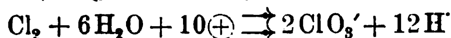
$$Cl_2 + 6H_2O + 10\oplus \rightleftarrows 2ClO_3' + 12H^{\cdot}$$

hat, diese ein höheres als eine Unterchlorigsäure-Chloratelektrode



$$ClHO + 2H_2O + 4\oplus \rightleftarrows ClO_3' + 5H^{\cdot}.$$

Daraus, daß Chlorsäure in saurer Lösung Chlorion praktisch vollständig zu Chlor oxydiert, folgt anderseits, daß eine Chlor-Chloratelektrode



$$Cl_2 + 6H_2O + 10\oplus \rightrightarrows 2ClO_3' + 12H^{\cdot}$$

ein höheres Oxydationspotential als eine Chlorion-Chloratelektrode



$$Cl' + 3H_2O + 6\oplus \rightleftarrows ClO_3' + 6H^{\cdot}$$

hat, und diese ein höheres, als eine Chlorion-Chlorelektrode



$$2Cl' + 2\oplus \rightleftarrows Cl_2.$$

Man findet, daß die normale EK einer Unterchlorigsäure-Chloratelektrode etwa 1,65 Volt beträgt, die einer Chlorion-Chloratelektrode etwa 1,7 Volt, die einer Chlor-Chloratelektrode etwa 1,75 Volt. Diese Zahlen können natürlich nur als grobe Annäherungen gelten.

Potential von Gasen. — In einer Arbeit Über die Depolarisation der Wasserstoffelektrode durch Körper der aromatischen Reihe[1] hat A. Panchaud de Bottens, um die oxydierende Kraft organischer Körper gegenüber Wasserstoff von Atmosphärendruck kennen zu lernen, die Potentialerniedrigung gemessen, die eine Wasserstoffelektrode durch Zusatz der betreffenden Substanz zu dem Elektrolyten erleidet. Die Potentialdifferenz der Wasserstoffelektrode gegen eine Normalelektrode sinkt gleich nach dem Zusatz bis zu einem Minimum, um dann in dem Maße, wie die oxydierende Substanz verbraucht wird, wieder zuzunehmen. Der Unterschied zwischen der EMK beim Minimum und der EMK einer reinen Wasserstoffelektrode, der „Depolarisationswert", wie Verf. ihn nennt, ist für eine große Anzahl von Substanzen aus den 6 Klassen: Nitrokörper, Nitrosokörper, Azokörper, Nitrosamine, Diazoniumkörper und Isodiazohydroxyde wiedergegeben. Die sehr ausführlich geschilderten Einzelheiten der Versuche, sowie die Betrachtungen, die Verf. betreffs organischer Fragen anstellt, lassen sich nicht gut im Auszuge wiedergeben. Das sehr große Tabellenmaterial kondensiert Verf. in folgender Tabelle, die die Depolarisationswerte in normaler H_2SO_4- und normaler KOH-Lösung bei 35° enthält.

	n/1 H_2SO_4	n/1 KOH
1. Salpetersäure . . .	0,40	—
2. Nitrobenzol	0,29	0,40
3. o-Nitrophenol . . .	0,34	0,32
4. m-Nitrophenol . . .	0,335	0,34
5. p-Nitrophenol . . .	0,29	0,29
6. o-Nitranilin	0,31	0,41
7. m-Nitranilin . . .	0,29	0,397
8. p-Nitranilin	0,27	0,37
9. o-Nitrotoluol . . .	0,32	0,36
10. m-Nitrotoluol . . .	0,23	0,37
11. p-Nitrotoluol . . .	0,26	0,336
12. o-Nitranisol . . .	0,33	—
13. p-Nitrophenetol . .	0,22	—
14. o-Nitrobenzaldehyd .	0,33	0,55
15. m-Nitrobenzaldehyd .	0,31	0,42
16. p-Nitrobenzaldehyd .	0,32	0,50
17. o-Nitrobenzoësäure .	0,30	0,35
18. m-Nitrobenzoësäure .	0,31	0,33
19. p-Nitrobenzoësäure .	0,30	0,39
20. p-Nitrophenylhydrazin	0,23	—

	n/1 H_2SO_4	n/1 KOH
Di- und Trinitrokörper:		
21. 1.2.4. Dinitrophenol .	0,41	0,52
22. 1.3. Dinitrobenzol . .	0,39	—
23. 1.2.4. Dinitrotoluol .	0,32	—
24. 1.3.5. Trinitro-4-phenol	0,42	0,36
Nitrosokörper:		
25. Salpetrige Säure . .	0,89	—
26. Nitrosobenzol . . .	0,64	0,39
27. p-Nitrosophenol . .	0,58	0,49
[28. Phenylhydroxylamin	0,55	0,40]
29. p-Nitrosoanilin . .	0,53	0,42
30. p-Nitrosomonomethylanilin	0,53	—
31. p-Nitrosodimethylanilin (freie Base) .	0,46	0,51
32. p-Nitrosochlorhydrat	0,54	—
33. p-Nitrosodiäthylanilin	0,50	—

1) Dissert. Zürich; Zeitschr. f. Elektroch. 8. 305—315 u. 332—346.

	$n/1\ H_2SO_4$	$n/1$ KOH
34. p-Nitrosodiphenylamin	0,52	—
35. α-Nitroso-β-Naphtol	0,51	0,456
36. α-Nitroso-α-Naphtol	0,08 (?)	—
37. β-Nitroso-α-Naphtol	0,41	0,52
38. p-Nitroso-m-oxyphenyl-p-Tolylamin	0,47	—
Azokörper:		
39. Azobenzol	0,21	0,26
40. Amidoazobenzol	0,02	—
41. Oxyazobenzol	0,18	—

	$n/1\ H_2SO_4$	$n/1$ KOH
42. p-Azotoluol	0,01	—
43. Amidoazotoluol	0,05	—
44. Azoxybenzol	0,12	—
Nitrosamine:		
45. Methylphenylnitrosamin	0,16	0,17
46. p-Nitromethylphenylnitrosamin	0,24	0,26
47. Äthylphenylnitrosamin	0,08	0,13
48. Diphenylnitrosamin	0,05 (?)	0,02 (?)

Die Gesamtresultate stellt Verf. folgendermaßen zusammen: Analog konstituierten Körpern kommen analoge Depolarisationswerte zu und verschieden konstituierten Körpergruppen entsprechen verschiedene Gruppen von Depolarisationswerten. Die absoluten Werte der in saurer Lösung untersuchten Körperklassen sind folgende:

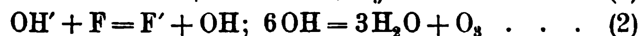
a) Nitrosokörper = 0,64 — 0,5,
b) Mononitrokörper = 0,33 — 0,23,
c) Nitrosamine und Isodiazohydrate = 0,16 — 0,09,
d) Diazoniumkörper = 0,47 — 0,37,
e) Isodiazo- und normale Diazotate depolarisieren nicht.

Gesetzmäßigkeiten haben sich bei Isomeren innerhalb einer Gruppe nicht durchweg ergeben. In saurer Lösung hat sich von Isomeren von Nitrobisubstitutions-Produkten die Orthoverbindung als die *H*-Elektrode am stärksten depolarisierend herausgestellt. Die Methode der Bestimmung des Depolarisationswertes ergibt für die beiden untersuchten Isodiazohydrate ihre Zugehörigkeit zu den Nitrosaminen.

Über das Potential des Ozons[1] von **Leopold Gräfenberg**. Bei seinen bekannten Arbeiten **Über das Fluor** fand **Moissan**[2], daß Wasser durch Fluor unter Ozonbildung zerlegt wird. Diese Reaktion kann nach den beiden Gleichungen vor sich gehen:



$$3O'' + 6F = 6F' + O_3 \quad \ldots \ldots \quad (1)$$



$$OH' + F = F' + OH; \; 6OH = 3H_2O + O_3 \quad \ldots \quad (2)$$

Für die Zersetzung des Wassers durch Chlor könnte nur die erste Gleichung mut. mut. in Betracht kommen, da das Chlorpotential mit + 1,36 unter dem der Hydroxylionen, aber über dem der Sauerstoffionen liegt. Für Fluor hat indes auch die zweite Gleichung Möglichkeit, denn das Potential des Fluors liegt jedenfalls hoch genug (nach **Wilsmore** bei — 1,96, nach **Meslans** bei — 1,87 Volt), um

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 297—301.

2) Das Fluor und seine Verbindungen, Verlag von Zettel, S. 129 (1900).

auch die Hydroxylionen zu entladen. Ozon wäre somit entstanden zu denken aus sechs Hydroxylionen, die ihre Ladung — in diesem Falle an das Fluor — abgegeben haben. Auch die übrigen chemischen Bildungsweisen lassen sich wie die elektrolytischen unter dieser Annahme erklären. Wenn diese Auffassung richtig ist, so muß bei der Elektrolyse stets dann Ozon gebildet werden, wenn die Bedingungen für die Entladung der OH-Ionen geeignet sind, also auch bei der Elektrolyse von Alkali. Verf. fand bei der Elektrolyse von 1,34 n Alkali bei —4° mit 0,4—0,5 Amp. auf 19,4 qmm Platinanodenfläche deutliche Bildung von Ozon. Es entsteht aber so wenig Ozon in konzentriertem Alkali, daß es früheren Forschern[1] entgangen ist; es liegt das daran, daß mit der Konzentration der OH′-Ionen auch die der O″-Ionen gemäß der Massenwirkungsgleichung

$$[OH']^2 = K[O'']$$

wächst, so daß genügend Sauerstoffionen in konzentriertem Alkali vorhanden sind, auf welche das Ozon sekundär unter Sauerstoffentwicklung wirken kann. Ferner ist Ozonbildung nachgewiesen bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen von Zinksulfat[2], salpetersaurem Wismut[2], Kaliumpermanganat[3] usw. Aus obiger Auffassung folgt ferner, daß Ozon bereits bei dem Entladungspotential des Hydroxyls, d. i. bei 1,68 Volt, in normaler Säure entstehen müßte. Die Versuche darüber sind noch nicht abgeschlossen. Umgekehrt muß Ozon bei seinen Oxydationen als OH-Ion in Lösung gehen, müßte demnach in der Gaskette gegen Wasserstoff den Wert von 1,68 annehmen.

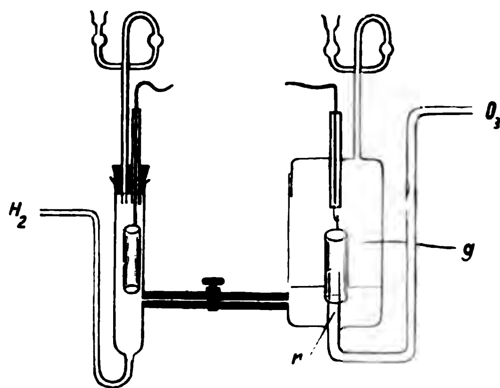


Fig. 38.

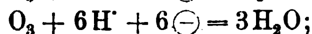
In der Tat ergab die Messung diesen Wert mit großer Annäherung. In dem Apparat der Fig. 38 stellt die linke Seite eine Wasserstoffelektrode dar, die rechte eine Ozonelektrode, beschickt mit Sauerstoff, enthaltend 10% Ozon (das Gas wurde aus dem Ozonisator durch

1) Osann: Pogg. Ann. **75**. 388 (1848); Schönbein: Jahrb. f. Chem. **1855**. 289.
2) Böttger: Polyt. Notizbl. **25**. 320.
3) Donovar u. Gardner: Diese Zeitschr. **1**. 367.

Wasser geleitet, um Stickoxyde zu entfernen) und mit einer platinierten oder glatten Platinelektrode versehen. In ihm wurde das Potential der Ozonelektrode gegen die Wasserstoffelektrode nach der Poggendorffschen Methode gemessen. Blanke Elektroden geben stets, sowohl in Schwefelsäure wie in Alkali einen um 0,1 Volt höheren Wert als platinierte, weil letztere auf den Ozonzerfall katalytisch wirken. Der Mittelwert aus einer größeren Anzahl Messungen beträgt für glatte Elektroden 1,65 Volt für die 10prozentige Ozonelektrode, woraus für die mit reinem Ozon beschickte Elektrode der Wert 1,66 Volt folgt, also nahe dem Wert für OH′-Entladung.

R. Luther und Inglis veröffentlichen in einer Notiz Elektromotorisches Verhalten des Ozons[1] ebenfalls Messungen des Ozonpotentials. Eine Platinelektrode, die in ozonhaltige Schwefelsäure tauchte, ergab, kombiniert mit der Kalomel-Normalelektrode, ein Element von etwa 1,34 Volt, die EK der Ozonelektrode ist also etwa 1,90 Volt gegen ideale Tropfelektrode, also in Übereinstimmung mit Gräfenberg (voriges Referat) bei ca. 1,63 für $H_2 \rightarrow H^{\cdot} = 0$. Daß wirklich Ozon das oxydierende Agens war, ging daraus hervor, daß angenähert dieselbe EK erhalten wurde, wenn man statt Schwefelsäure Salpetersäure oder Phosphorsäure nahm, statt der blanken Platinelektrode, Gold-, platinierte Platin-, Bleisuperoxyd- oder Mangansuperoxydelektroden; es treten hierbei zum Teil chemische Reaktionen auf. Platinierte Pt-Elektroden zeigten regelmäßig geringere Oxydationspotentiale, als glatte, was der Katalyse des Ozons zugeschrieben wurde. Wenn man glatte Elektroden elektrolytisch mit Sauerstoff sättigt, erhält man stets niedrigere Potentiale, dagegen höhere, wenn man sie vorher mit Wasserstoff belädt (vgl. S. 368). Deshalb wurden Elektroden mit definierter Sauerstoffbeladung verwendet und ergaben Übereinstimmung bis auf einige Millivolt. Die obige Tatsache gibt Fingerzeige für den elektromotorisch wirksamen Elektrodenvorgang. A priori sind folgende Formeln denkbar:


$$O_3 + 2H^{\cdot} + 2\ominus = H_2O + O_2;$$


$$O_3 + 6H^{\cdot} + 6\ominus = 3H_2O;$$


$$O_3 + H_2O + 2\oplus = 2O_2 + 2H^{\cdot}.$$

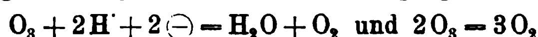
Letzterer Vorgang, bei dem Ozon zu Sauerstoff oxydiert wird, also als Reduktionsmittel wirkt, ist experimentell ausgeschlossen, weil mit steigender Ozonkonzentration das Oxydationspotential steigt. Ebenso die zweite Formel, die, entgegen Tatsachen, Unabhängigkeit von der

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 646; Zeitschr. f. physik. Chem. 43. 203 (1903).

Sauerstoffkonzentration verlangt. Die Brauchbarkeit der ersten Formel wurde durch Messung der Abhängigkeit der EMK von der Ozon- und H'-Ionenkonzentration geprüft. Letztere ergab hier der Formel gemäß (in Übereinstimmung mit Gräfenberg), daß für jede Zehnerpotenz die Änderung 54 Millivolt (bei 0°) betrug. Die Abhängigkeit der EMK von der Ozonkonzentration entsprach nicht den Erwartungen, denn sie ließ sich durch die Formel ausdrücken

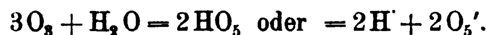
$$\pi = A + \frac{3RT}{2 \cdot F} \ln C_{O_3};$$

was einem gleichzeitigen Stattfinden der Vorgänge:



$$O_3 + 2H^{\cdot} + 2\ominus = H_2O + O_2 \text{ und } 2O_3 = 3O_2$$

in stöchiometrischem Verhältnis entspräche. Derartige stöchiometrische Kuppelungen sind Fingerzeige für bestimmte Verbindungen. In diesem Falle könnten z. B. Hydrate des Ozons entstehen



$$3O_3 + H_2O = 2HO_5 \text{ oder } = 2H^{\cdot} + 2O_5'.$$

Die Löslichkeit von Ozon verschiedenen Druckes in Schwefelsäure verschiedener Konzentration zeigt einen Gang, der für das Vorhandensein eines Gleichgewichtes $3O_3 + H_2O \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2O_5'$ spricht.

Die Tatsache, daß das Oxydationspotential des Ozons sehr genau mit dem sog. zweiten anodischen Zersetzungspunkt des Wassers übereinstimmt, macht wahrscheinlich, daß es sich bei diesem Punkt um eine primäre Ozonbildung handelt.

Von einem etwas andern Standpunkt behandelt A. Brand in einer Arbeit Über die elektromotorische Kraft des Ozons[1] das Problem und kommt auch zu etwas anderen Resultaten. Der Zerfall des Ozons gibt nach Berthelot, wenn er unter konstantem Volumen geleitet wird, 29600 cal. Verf. behandelt die Frage, inwieweit sich diese Dissoziierungswärme in elektrische Arbeit umwandeln läßt. Er bestimmte die EMK von Ketten, die aus einer Normalquecksilberelektrode und einer Gaselektrode (platiniertes Platin in $\frac{1}{1}$n H_2SO_4) bestand; die Gaselektrode wurde abwechselnd mit Sauerstoff und Ozon gespeist. Der Vorgang besteht in einer einfachen Umwandlung des Ozons in Sauerstoff. Das Ozon wurde in einer Ozonisierungsröhre hergestellt und war infolgedessen verdünnt. Die Versuche ergaben:

Sauerstoff: bei 0 und 17° 0,358 Volt,

Ozon: Die EMK steigt zu einem Grenzwert; die Grenzwerte sind

1) Ann. d. Phys. (4) 9. 468—474; Verh. d. physik. Ges. 4. 246—250.

17° Prozentgehalt des Ozons .	0,69	1,25	3,44	5,45
EMK	0,836	0,867	0,922	0,916
0° Prozentgehalt des Ozons .	0,75	1,00	4,46	5,15
EMK	0,883	0,907	0,949	0,950

Nun wurde wieder Sauerstoff benutzt, es ergab sich 0,249. Die Elektrode hatte sich also verändert. Dann wieder, nach frischer Platinierung hochprozentiges Ozon

17°	0,859	0,839
0°	0,890	0,871
	0,031	0,032

Die EMK liegt also bei 0° um etwa 0,03 Volt höher. Für blankes Platin ergab sich bei Zimmertemperatur $EMK_{O_2} = 0{,}193$, $EMK_{O_3} = 0{,}978$. Die Beschaffenheit der Platinierung ist von großem Einfluß; dabei ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß die Elektroden, die einen höheren Wert für Ozon geben, einen niedrigeren für Sauerstoff geben. Oxydationsprodukte, wie H_2O_2 oder $H_2S_2O_8$, konnten zwar spurenweise nachgewiesen werden, waren aber in so geringer Menge vorhanden, daß ihre Natur nicht bestimmt werden konnte. Auch hat die geringe Menge einen sehr kleinen Einfluß auf die EMK. Es wurde aber bei weiteren Versuchen jedesmal frische Lösung gewählt. Das Gesamtmittel aller Versuche ist dann

$$EMK_{O_3} - EMK_{O_2} = 0{,}446 \text{ bei } 17^0 \text{ und } 0{,}498 \text{ bei } 0^0.$$

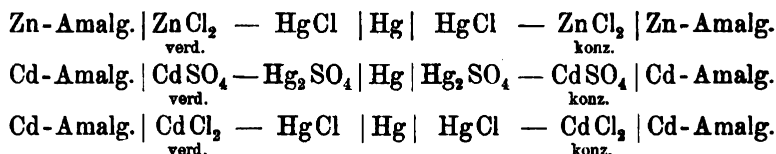
Verf. berechnet aus seinen Zahlen die freie Bildungsenergie des Ozonzerfalls zu 231 100. Nun sind aber die Absolutwerte der Zahlen des Verf. nicht recht einwandsfrei, denn erstens sind die erhaltenen Sauerstoffwerte anders, als sie sonst gefunden sind, und ferner hat er als Ozonelektroden platiniertes Platin benutzt, an dem das Ozon zerfällt, hat also wahrscheinlich zu kleine Werte bekommen. Seine Werte sind, auf die Elektrode $H_2 \rightarrow H^{\cdot}$ umgerechnet

$$1{,}54 \text{ bei } 17^0 \text{ und } 1{,}57 \text{ Volt bei } 0^0.$$

Danach wäre der Temperaturkoeffizient 0,0018. Die Werte für Reaktionswärme, EMK und $\frac{dE}{dT}$ stimmen aber gar nicht nach der Formel $A = q - T\frac{dA}{dT}$.

Elemente.

Konzentrationsketten. — Auf Grund der theoretischen Untersuchungen von Natanson[1] stellt M. T. Godlevski in einer Arbeit Über die Berechnung des osmotischen Druckes einiger Lösungen aus den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten[2] eine Gleichung auf zwischen der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette und einer thermodynamischen Funktion *f* der beiden Lösungen. Diese Funktion *f* ist gleich der Differenz der thermodynamischen Potentiale des reinen Lösungsmittels und des Lösungsmittels in der betreffenden Lösung. Sie wird gleich dem osmotischen Drucke, wenn man die Kompression des Lösungsmittels beim Herstellen der Lösung vernachlässigt. Gelten die Gasgesetze, so ist *f* proportional der Molekelzahl, d. h. proportional dem van't Hoffschen Faktor *i*. Verf. untersuchte Konzentrationsketten von der Form



Zn-Amalg. | $ZnCl_2$ (verd.) — HgCl | Hg | HgCl — $ZnCl_2$ (konz.) | Zn-Amalg.

Cd-Amalg. | $CdSO_4$ (verd.) — Hg_2SO_4 | Hg | Hg_2SO_4 — $CdSO_4$ (konz.) | Cd-Amalg.

Cd-Amalg. | $CdCl_2$ (verd.) — HgCl | Hg | HgCl — $CdCl_2$ (konz.) | Cd-Amalg.

nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode bei 25°. Es wurde immer eine 0,001 n. Lösung als verdünnteste der Reihe nach gegen konzentrierte geschaltet. Die Potentialdifferenzen blieben konstant, wenn das verwendete Amalgam genügend rein war. Die Resultate für $ZnCl_2$ sind im Auszug in folgender Tabelle angegeben; 0,002 η bedeutet die Normalität der konzentrierteren Lösung, *e* die elektromotorische Kraft in Millivolt und *w* den unter einer vereinfachenden Annahme berechneten osmotischen Druck derselben in Atmosphären.

0,002 η	*e*	*w*	0,002 η	*e*	*w*
0,005	60,2	0,3374	2	252,8	125,4
0,01	85,7	0,6608	5	283,9	346,4
0,05	136,6	3,045	10	329,7	1126
0,1	158,4	6,048	15	380,6	2765
0,5	208,1	29,77	16,35	405,0	3829
1	230,3	60,68	17,5	430,1	5053

Berechnet man aus den Messungen die Dissoziationsgrade und vergleicht diese Werte mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten, so

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **10**. 748 (1892).

2) Ext. du Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences math. et nat. **1902**. 146—163; Ref. d. Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 402 von O. Sackur.

ergibt sich außer in den verdünntesten Lösungen keine gute Übereinstimmung, z. B. bei $ZnCl_2$.

0,002 η	i (aus Leitfähigkeit)	i (aus elektromotorischer Kraft)
0,001	2,887	
0,01	2,728	2,732
0,1	2,446	2,500
1	1,970	2,508

Die Werte für $CdCl_2$ und $CdSO_4$ stimmen ebenfalls nicht überein, bei letzterem sogar nicht einmal in den verdünntesten Lösungen. Zum Schluß werden die Ergebnisse graphisch dargestellt; eine Theorie für die Abweichungen wird nicht versucht.

E. H. Riesenfeld leitet die Theorie von Konzentrationsketten mit nichtmischbaren Lösungsmitteln[1] ab und mißt dieselben. Verteilt sich ein binärer Elektrolyt zwischen zwei Lösungsmitteln L_1 und L_2, und sind die Verteilungskoeffizienten für die Moleküle, Kationen und Anionen k, $k^{\cdot}$ und k', so gilt die Gleichung

$$k^{\cdot} k' = \frac{K_1}{K_2} k,$$

worin K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten des Elektrolyten in L_1 und L_2 sind. Infolge der Verschiedenheit von $k^{\cdot}$ und k' tritt an der Trennungsfläche der Lösungsmittel eine Potentialdifferenz auf, die nach Nernst[2]

$$\frac{RT}{m^{\cdot}} \ln \frac{k^{\cdot}\gamma^{\cdot}}{c^{\cdot}} = -\frac{RT}{m'} \ln \frac{k'\gamma'}{c'}$$

ist. $c^{\cdot}$ und c' sind die Konzentrationen von Kation und Anion in L_1, $\gamma^{\cdot}$ und γ' dieselben in L_2, $m^{\cdot}$ und m' die Wertigkeiten. Die Messungen solcher Ketten sind vorläufig aussichtslos, wohl aber kann man Ketten des Typus

Me | Me-Salz c_1 in L_1 | Me-Salz in L_2 | Me-Salz c_2 in L_2 | Me

messen, deren elektromotorische Kraft sich mit Hilfe eines Kreisprozesses mit isothermer Destillation zu

$$E_K = -2(1-n_2)\frac{RT}{m} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad \text{und} \quad E_A = 2n_2 \frac{RT}{m} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

berechnen läßt. E_K gilt, wenn die Elektroden in bezug auf das Kation, E_A wenn sie in bezug auf das Anion reversibel sind. n_2 ist die

1) Ann. d. Phys. (4) 8. 616—625.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 9. 137 (1892).

Überführungszahl des Anions im Lösungsmittel L_2. Verf. bestimmte die EMK von Ketten mit KCl, LiCl, KBr und KJ als Elektrolyt, Phenol als L_2, Wasser als L_1 und Quecksilber | Merkurohaloïd als Elektroden, und fand (Mittelwert aus mehreren Messungen)

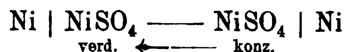
Elektrolyt	Elektromotorische Kraft der Konzentrationskette ohne Phenol	Elektromotorische Kraft der Konzentrationskette mit Phenol	Überführungszahl im Wasser	Überführungszahl im Phenol
KJ	0,0321	0,041	0,493	0,646 (0,809)
KBr	0,0523	0,068	0,493	0,643 (0,804)
KCl	0,0518	0,069	0,493	0,645 (0,808)
LiCl	0,0340	0,0573	0,34	0,574 (0,771)

Die beiden Lösungen im Wasser waren 0,1 und 0,01 normal, die Konzentration im Phenol ist ohne Einfluß. Zum Vergleich sind die Werte der gewöhnlichen Konzentrationsketten und der Überführungszahlen im Wasser beigefügt. In Klammern stehen die Überführungszahlen im Phenol, die Verf. durch Konzentrationsbestimmungen gefunden hat (S. 232). Der Grund der Nichtübereinstimmung ist nicht gefunden worden, vielleicht liegen Quecksilber-Halogenkomplexe vor, bei KJ z. B. jedenfalls, wie der kleine Wert 0,0321 zeigt, vielleicht liegt auch der Grund in einer Kataphorese des Wassers.

Eine neue Konzentrationskette, die sehr großes Interesse verdient, beschreibt Henry S. Carhart in einem Vortrag vor der American Electrochemical Society.[1] Nach der Nernstschen Formel muß in einer Kette


Metall | Metallsalz —— Metallsalz | Metall
verd. ——→ konz.

der Strom innerhalb der Zelle von der verdünnten zur konzentrierten Lösung fließen. Das ist bei den meisten Metallen der Fall, nicht aber bei der Kette


Ni | $NiSO_4$ —— $NiSO_4$ | Ni
verd. ←—— konz.

und der analogen Zelle mit Nickelchlorid. Hier wird auf der verdünnten Seite Nickel ausgeschieden, auf der konzentrierten aufgelöst, d. h. erstere wird verdünnter, letztere konzentrierter. Das beweist nach Verf. Ansicht aber die Unbrauchbarkeit der Nernstschen Theorie. Sind die Beobachtungen richtig, so müßte eine Kette, in der die Konzentration auf beiden Seiten dieselbe ist, ein instabiles System bilden, ferner müßte eine solche Kette freiwillig so weit sich entladen, bis auf der einen Seite reines Wasser entstanden ist, und drittens

1) Transact. Am. Electroch. Soc. **1.** 105—113.

hätte man, da die mechanische Vermischung Arbeit leistet, die elektrolytische Entmischung nach Verf. ebenfalls, ein Perpetuum mobile. Verf. sucht die Beobachtung mit thermoelektrischen Kräften zwischen Metall und Elektrolyt zu erklären. — In der sich anschließenden Diskussion nimmt Reed diese Theorie von Carhart auf und sucht damit einige Beobachtungen von sich bei der Nickelabscheidung zu erklären. Hering macht darauf aufmerksam, daß man so ein Perpetuum mobile konstruieren könne, daß also die Beobachtung sicher nicht richtig sei. Roeber zeigt dies eingehender und zeigt, daß die thermoelektrische Theorie von Carhart nicht zur Erklärung geeignet ist. Er hält es mit Recht für notwendig, zu untersuchen, welche Vorgänge an den Elektroden stattfinden, ob die Zelle überhaupt eine einfache Konzentrationskette im Sinne der Gleichung von Nernst ist, d. h. ob an der einen Elektrode Nickel niedergeschlagen wird und an der anderen sich Nickelsulfat bildet. — Ref. ist der Ansicht, daß man überhaupt nicht die Nernstsche Formel mit Konzentrationsketten, die ein wasserzersetzendes Metall enthalten, prüfen kann, und daß die merkwürdige Beobachtung Carharts durch Verschiedenheiten der Elektroden zu erklären ist.[1]

Berthelot hat eine Anzahl Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Stromerzeugung durch chemische Reaktionen beschäftigen, und mit welchen er sein Principe du travail maximum (die vollständige Umwandlung der Verbindungswärme in elektrische Arbeit) zu stützen sucht. Er nimmt seine Zuflucht dazu, die Wärmetönung anders zu definieren, wie nach seiner Meinung dieselbe bisher definiert worden ist. Berthelot kommt zu Resultaten, die ebensowenig wie die Messungen, die zu denselben geführt haben, dem heutigen Stand der Wissenschaften entsprechen. Es ist jedoch interessant, den Gedankengang des berühmten Forschers zu verfolgen und zu sehen, wie eine vorgefaßte Meinung und Vernachlässigung der Literatur vollkommen in die Irre führen kann.

In der ersten Arbeit: Untersuchungen über elektromotorische Kräfte[2] definiert er zunächst die wirklichen chemischen Wärmen, als die Wärmetönungen von solchen Reaktionen, die zu vergleichbaren Zuständen der reagierenden Substanzen führen, also entweder zu festen Körpern oder gasförmigen von bestimmter Dichte,

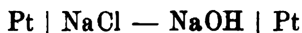
1) Anm. bei der Korr.: Qualitative Nachprüfung des Ref. zeigten, daß Nickelkonzentrationsketten sich vollkommen normal verhalten. Nickelelektroden sind jedoch sehr unsicher, und geben leicht bis zu 0,1 Volt verschiedene Potentiale. H. D.

2) Compt. rend. **134**. 793—807.

also frei sind von den Wärmewirkungen der Verdampfung, der Schmelzung, der Auflösung oder der partiellen Dissoziation, wie auch von Zufuhr äußerer Arbeit. Nur wenn man die so korrigierten Bildungswärmen wähle, komme man zu einer einwandfreien Prüfung des Prinzips der maximalen Arbeit. Auch die gemessene elektromotorische Kraft der Reaktion müsse korrigiert werden, weil nicht nur die chemische Wirkung der Reaktion, sondern auch physikalische Einflüsse den gemessenen Wert beeinflussen. Sonst komme es, daß die „Voltaïsche Wärme", wie Verf. die freie Energie der Reaktion nennt, manchmal gleich, manchmal größer und manchmal kleiner gefunden werde als die Wärmetönung. Wenn man aber die korrigierten Werte von beiden vergleiche, so müsse das Principe du travail maximum Geltung haben, denn die Änderung der gebundenen Energie wird dann Null. Als Beispiel bringt Verf. wiederum das Daniell-Element. Hier seien die Lösungswärmen der Salze $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ sehr nahe gleich, daher würden die genannten störenden Einflüsse Null, und daher chemische Wärme und Voltaïsche Wärme gleich. Verf. kann unmöglich die deutschen Forschungsergebnisse der letzten Zeit auf diesem Gebiet verfolgt haben, denn sonst müßte er wissen, daß der Temperaturkoeffizient des Daniell-Elements nahe Null, die gebundene Wärme der Reaktion in demselben also nach der Helmholtz-schen Formel ebenfalls nahe Null ist, daß überhaupt in den neueren Arbeiten den obengenannten „störenden Einflüssen" durchaus Rechnung getragen ist und trotzdem die Helmholtzsche Formel glänzend bestätigt (ganz besonders glänzend bei dem Daniellelement, trotz der Kleinheit seines Temperaturkoeffizienten), das Principe du travail maximum aber immer wieder als unhaltbar erwiesen ist. Berthelot hat nun eine Reihe von elektromotorischen Kräften einfacher chemischer Reaktionen gemessen und sie mit den ebenfalls von ihm gemessenen „wahren chemischen Wärmen" verglichen. Die Untersuchungen sind auf folgende Systeme ausgedehnt: 1. Reaktion einer freien Säure und freien Base; 2. Reaktion einer Säure auf ein Natrium- oder Ammoniaksalz; 3. Reaktion einer gelösten Base, wie Natronlauge oder Ammoniak, auf Salze derselben Basen; 4. Reaktion einer Säure auf das Salz einer anderen Säure, speziell auf Bikarbonate; 5. Konzentrationsketten von Salzen; 6. Einfluß der Atmosphäre, speziell des Wasserstoffs, auf die Elektroden, mit Anwendung der Groveschen Gaskette.

Schon die Versuchsanordnung zeigt, daß dem Verf. die Erfahrung in solchen Messungen fehlt. Um z. B. die EMK einer Neutralisationskette zu messen, taucht er Platinelektroden, ohne sich

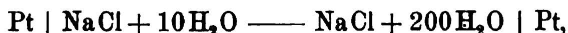
um den Gasgehalt der Elektroden zu kümmern, in die durch ein Diaphragma getrennten Lösungen und mißt die EMK. Natürlich waren die Platinelektroden mit Sauerstoff von $^1/_5$ Atmosphärendruck gesättigt, bleiben es aber bei der Messung ebenso natürlich nicht, so daß er ganz undefinierte Elektroden hatte. (Verf. meint, daß unter diesen Umständen der Sitz der chemischen Reaktion, die die EMK hervorruft, nicht an den Elektroden ist, wie bei den Metallelektroden in den gewöhnlichen, Metall umsetzenden Zellen, sondern in der Wand des Diaphragmas.) Die Folge davon sind ganz zufällige Zahlen, wie 0,45 Volt für die Reaktion $HCl + NaOH$ und 0,6 Volt für $H_2SO_4 + NaOH$, und es hat somit keinen Zweck, die Zahlen hier alle wiederzugeben. Bei einem Element


Pt | NaCl — NaOH | Pt

fand Berthelot 0,39 Volt (= 9,2 cal), ein Wert, der natürlich gar nichts zu bedeuten hat, eben weil die Elektroden ganz undefiniert sind. Daraus schließt er dann, daß z. B. in dem Element


$Hg \mid HgCl + KCl$ —— $KOH + {}^1/_2 Hg_2O \mid Hg$

genau die analoge Reaktion stattfindet wie im obigen, daß also die elektromotorische Kraft der letzten Zelle nur der Reaktion zwischen KOH und KCl zuzuschreiben sei. Wie er sich aber die Reaktion denkt, bleibt unerwähnt. Aus Messungen der Konzentrationskette


$Pt \mid NaCl + 10 H_2O$ —— $NaCl + 200 H_2O \mid Pt$,

die 0,12 Volt ergab, wurden Schlüsse auf Hydratbildung gezogen, die wegen der Zufälligkeit des Wertes 0,12 natürlich ebenfalls keine reelle Bedeutung haben.

Berthelot macht nun die Anwendung von seinen Messungen, doch mißlingt ihm der Versuch, die so gemessenen elektromotorischen Kräfte zur Arbeitsleistung zu zwingen, vollkommen, was ihn zu weiteren Hilfshypothesen veranlaßt. Es hat keinen Wert, die sämtlichen Arbeiten im einzelnen zu besprechen, es seien nur in der Fußnote die Literaturnachweise angegeben.[1] Vgl. darüber die Besprechungen des Ref.[2]

Normalelemente. — W. Jaeger gibt in einer Arbeit Über Normalelemente[3] eine Übersicht über alles das, was betreffs des Normalelementes in den letzten Jahren veröffentlicht worden ist. Zu-

1) Compt. rend. **134**. 865—873, 873—876, 933—950, 1009—1030, 1461—1478; **135**. 6—8, 129—132, 485—492.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 649; Mon. scient. (4) **17**. I. 305—307 (1903).

3) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 485—493.

nächst gibt er die Definition eines Normalelementes, bespricht dann die Polarisation in demselben und die Berechnung der EMK aus der Wärmetönung.[1] Dann werden die verschiedenen Formen des Clarkelementes beschrieben, wie sie aus den Figuren 39—42 ohne weiteres verständlich sind. Die älteste Form ist die englische B-O-T-

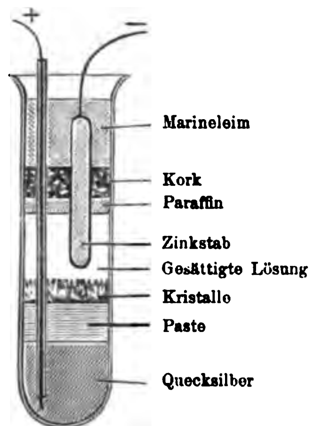


Fig. 39.

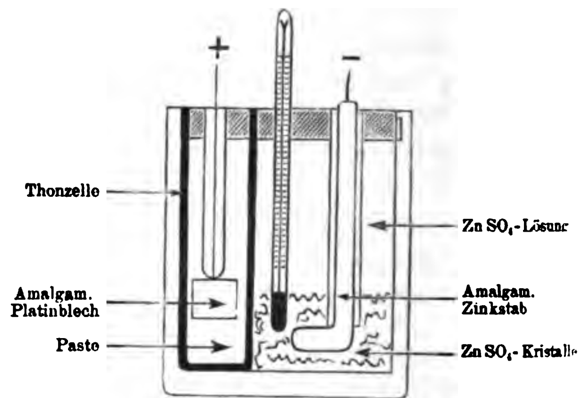


Fig. 40.

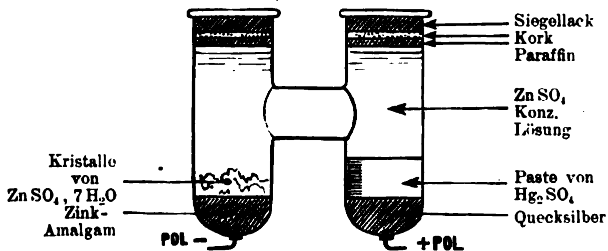


Fig. 41.

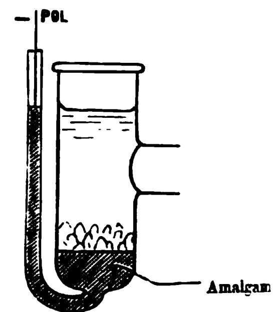


Fig. 42.

Form (Board of Trade) Fig. 39. Später wurde der ganze Raum, in den der Zinkstab taucht, mit Zinksulfatkrystallen ausgefüllt. In Deutschland ist meist die transportfähige Form von Feußner (Fig. 40) gebräuchlich, in der eine Tonzelle die beiden Elektrodenräume trennt. Das Element ist empfindlich gegen Temperaturschwankungen, was bei der Rayleighschen H-Form (Fig. 41) vermieden wird. Eine Modifikation derselben ist die von Kahle angegebene ⅄-Form. Bei beiden hebt sich aber durch Wasserstoffentwicklung die Paste leicht

1) Jahrb. 7. 212; 8. 257.

vom Hg ab, auch springen die Einschmelzstellen des Zuleitungsdrahtes leicht durch Bildung von Platinamalgam. Letzteres wird durch die Form Fig. 42 vermieden.

Jaeger führt weiter die verschiedenen vorliegenden Messungen über die EMK des Clarkelementes an[1], und gibt die von der Reichsanstalt endgültig angenommene Formel.[2] Sodann behandelt Verf. die Umwandlung des Zinksulfates und ihren Einfluß auf die EMK, die bereits mehrfach untersucht ist. Genaueres darüber ist im Jahrbuch bisher versehentlich nicht mitgeteilt worden. Das Heptahydrat des Zinksulfats, $ZnSO_4 + 7H_2O$, wandelt sich bei 39° in das Hexahydrat $ZnSO_4 + 6H_2O$ um. Wenn ein verschlossenes normales Clarkelement längere Zeit auf einer Temperatur über 40° gehalten wird, so kann es, wie schon Rayleigh beobachtete, vorkommen, daß dasselbe beim Abkühlen unter 39° nicht mehr den normalen Wert besitzt. Jaeger hat die EMK bis 0° herabgemessen. Die Messungen werden durch Fig. 43 wiedergegeben. Die Beobachtungen sind von Barnes[3] bestätigt worden. Die Löslichkeit bis 0° hat Cohen gemessen (Fig. 44). Das metastabile Salz ist unter 39° stärker löslich als das stabile Hydrat und dementsprechend besitzt das metastabile Element eine kleinere EMK als das normale; bei 0° beträgt der Unterschied

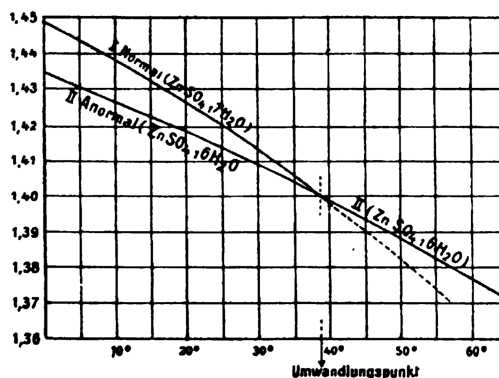


Fig. 43.

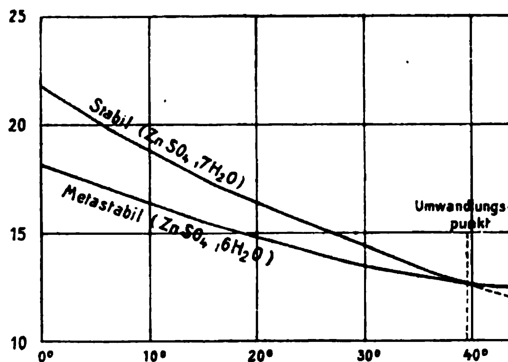
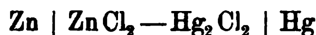


Fig. 44.

1) Jahrb. 5. 145.
2) Ib. 8. 259.
3) Ib. 7. 212.

etwa 1 %. Beide Modifikationen der Elemente stimmen mit der Helmholtzschen Formel. Clarkelemente mit verdünnter Lösung vermeiden den großen Temperaturkoeffizienten, sind aber nicht sehr genau definiert. Das Kalomelelement



$$Zn \mid ZnCl_2 - Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

hat sich nicht bewährt.

Die Westonelemente sind den Clarkelementen analog zusammengesetzt, wegen des kleineren Temperaturkoeffizienten ihnen aber vorzuziehen. Verf. bespricht die EMK-Verhältnisse des Kadmiumamalgams[1], die Umwandlung des Kadmiumsulfats. Das Salz $CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O$ wandelt sich bei 72° um in $CdSO_4 H_2O$, wie Mylius und Funk durch Löslichkeitsbestimmungen (s. Fig. 164 der Zeitschr. f. Elektroch. 8. 492) gefunden haben. Zum Schluß bespricht Verf. die Konstanz und Verwendung der Elemente.

R. Luther bespricht in einem Vortrag Über Normalelemente[2] den Einfluß, den Verunreinigungen auf die EMK der Elemente haben können. Leitet man durch zwei gegeneinander geschaltete Clarkelemente, von denen das eine durch Glyzerinzusatz verunreinigt ist, Strom, so wird Zink, Hg_2SO_4, Hg und $ZnSO_4$ durch den Strom von einem Element zum anderen überführt, wie die Fig. 45 es andeutet, nicht aber das Kristallwasser des $ZnSO_4 7H_2O$. Bringt man nun $7H_2O$ durch Destillation von links nach rechts (die Wasserdampfdrucke über den beiden Seiten seien p_l und p_r), so hat man lauter feste Körper hinübergeführt, und die dazu nötige Arbeit ist

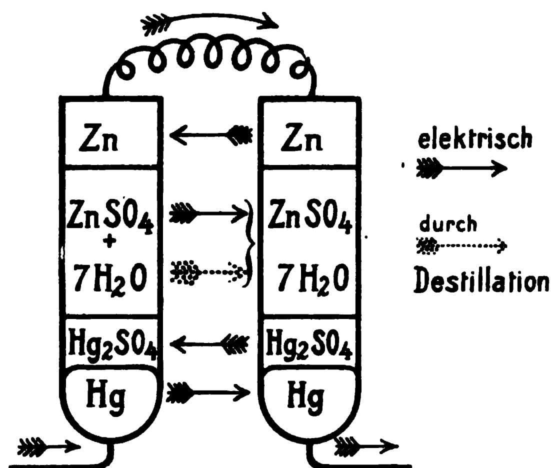


Fig. 45.

Null. Die Destillationsarbeit ist $-7RT \ln \frac{p_l}{p_r}$, so daß, wenn π der Unterschied der elektromotorischen Kräfte beider Elemente ist,

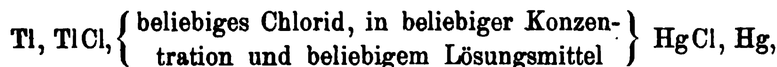
1) Vgl. S. 303.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 493—495.

$$2\pi F + RT \ln \frac{p_l}{p_r} = 0.$$

Bei Verunreinigung mit 50% Glyzerin ergab sich π bei 25° zu 0,00744 Volt, woraus sich das Dampfdruckverhältnis zu 1 : 1,09 berechnet; Messung des Verhältnisses (durch Morse) ergab 1 : 1,10. Ähnlich liegt die Sache, wenn neben dem festen Zinksulfathydrat ein Doppelsalz zugegen ist. Zusatz von $NaNO_3$ zum Kadmiumelement, welcher ein Doppelsalz Natriumkadmiumsulfat ergibt, änderte die EMK um 0,0060 Volt, woraus sich $\frac{p_l}{p_r} = 1{,}20$ berechnet; Dampfdruckmessungen gaben ebenfalls den Wert 1,20.

Betrachtet man ein anderes Element, in dem das elektromotorisch beteiligte Salz kein Kristallwasser enthält, so wird der Faktor $7 = 0$, also auch $2\pi F = 0$ (obige Gleichung). Folglich muß ein solches Element unabhängig von Verunreinigungen, also auch vom Lösungsmittel sein, was zuerst von Bucherer betont ist. Solch Element ist nun



Tl, TlCl, $\left\{\begin{array}{c}\text{beliebiges Chlorid, in beliebiger Konzen-}\\ \text{tration und beliebigem Lösungsmittel}\end{array}\right\}$ HgCl, Hg,

d. h. zwei gegeneinander geschaltete Elektroden zweiter Art. Nernst hat bereits darauf hingewiesen, daß die EMK derartiger Elemente unabhängig vom Kation und der Konzentration des Zwischenelektrolyten sein müsse. Andere derartige Elemente wurden in Leipzig untersucht; man fand, daß als feste Bodenkörper besonders die Haloide und Sulfate von Blei, Thallium und Quecksilber geeignet sind.

Genau das gleiche Resultat wie durch obige Betrachtung, nämlich Unabhängigkeit der EMK solcher Elemente aus Elektroden zweiter Art von der Natur des Kations und der Konzentration, erhält man durch Berechnung aus der Nernstschen Formel und der Löslichkeitsbeeinflussung der schwerlöslichen Salze durch gleichanionische leichtlösliche. Bezeichnet man mit L_x das Löslichkeitsprodukt des im Index stehenden Salzes und mit $Hg^{\cdot}$ und $Tl^{\cdot}$ die Konzentrationen der Ionen, mit P_{Tl} und P_{Hg} die Lösungstensionen, so ist die EMK des Elementes

$$RT \ln \frac{P_{Tl}\, Hg^{\cdot}}{P_{Hg}\, Tl^{\cdot}};$$

da $Tl^{\cdot} \times Cl' = L_{TlCl}$ und $Hg^{\cdot} \times Cl' = L_{HgCl}$ ist, bekommt man durch Kombination dieser Gleichung mit der analogen Gleichung für die Bromide

$$\frac{L_{HgCl}}{L_{HgBr}} : \frac{L_{TlCl}}{L_{TlBr}} = \text{konst.},$$

oder verallgemeinert

$$\frac{L_{HgCl} : L_{TlCl} : L_{AgCl} : L_{CuCl} \ldots}{L_{HgBr} : L_{TlBr} : L_{AgBr} : L_{CuBr}} = \text{konst.},$$

d. h. unabhängig vom Lösungsmittel.

Ferner ergibt sich, wenn man annimmt, daß das Verhältnis der Lösungstensionen in den verschiedenen Lösungen konstant ist,

$$L_{HgCl} : L_{TlCl} = \text{konst.},$$

d. h. allgemein gesprochen, daß sowohl der Nenner, wie der Zähler der linken Seite der obigen Gleichung jeder für sich unabhängig von dem Lösungsmittel ist, d. h. daß das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte verschiedener schwerlöslicher Salze unabhängig vom Lösungsmittel oder in allen Lösungsmitteln dasselbe ist.

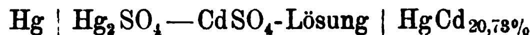
Um die Unregelmäßigkeiten, die die Westonelemente aufweisen auf Umwandlungen des Kadmiumamalgams zurückzuführen, haben E. Cohen und H. C. Bijl (Über Normalelemente[1]) sowohl die Erstarrungskurve wie auch das elektromotorische Verhalten der Amalgame untersucht. Bei den Gefrierpunktsmessungen ergab sich, daß bei 180° die Kurve ‚Beginn der Erstarrung in Abhängigkeit von der Amalgamzusammensetzung‘ einen Knick aufweist, während die Kurve ‚Ende der Erstarrung in Abhängigkeit von den Zusammensetzungen‘ aus zwei steilen Linien besteht, die sich bei 180° nicht treffen, sondern dort durch eine horizontale Linie verbunden sind. Daraus muß geschlossen werden, daß dort zwei Cd-Hg-Legierungen vorliegen, die sich nicht vollkommen mischen, daß also die Mischungsreihe, wenn auch nur durch ein kleines Intervall, unterbrochen ist. — Dieses Verhalten verriet sich nun sehr deutlich in den EMK-Messungen von Amalgamen mit verschiedener Konzentration gegen ein solches von 20,73 % Cd. Der Elektrolyt war 76,54 prozentig in bezug auf das Salz $CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O$.

Es wurden Elemente nach dem Schema



$$HgCd_{x\%} \mid CdSO_4\text{-Lösung} \mid HgCd_{20,23\%}$$

gebaut; dieselben wurden bei 25°, 50° und 75° gemessen. Außerdem wurde die EMK eines Elementes gemessen, welches nach dem Schema

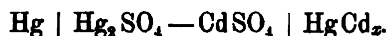


$$Hg \mid Hg_2SO_4 - CdSO_4\text{-Lösung} \mid HgCd_{20,73\%}$$

zusammengesetzt war.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 643—645.

Aus diesen Messungen ergab sich dann der Wert der EMK der Kette



$$Hg \mid Hg_2SO_4 - CdSO_4 \mid HgCd_x.$$

Die Resultate sind in Fig. 46 vereinigt.

Man sieht, daß z. B. bei 25° zwischen 9 und 24 % Cd ein Ansteigen der EMK nicht mehr stattfindet. Es ist das die Gegend, in der festes und flüssiges Amalgam nebeneinander bestehen, und die Mischungsreihe oben erwähnte Unterbrechung erleidet. (Bei 50 resp. 75° liegt dies Intervall zwischen 17 und 32 resp. 23 und 34 %.)

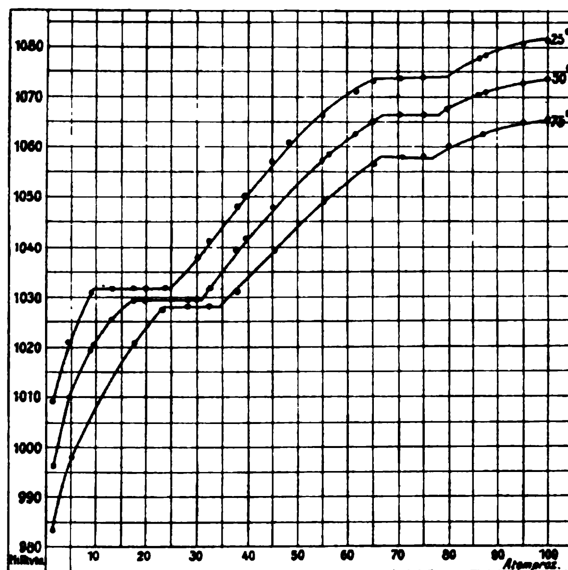


Fig. 46.

Bei 9 % treten die ersten Kristalle auf, bei 24 % verschwindet das letzte flüssige Amalgam. Bei noch höheren Kadmiumkonzentrationen tritt noch einmal ein horizontales Stück auf, bei 25° z. B. zwischen 65—80 %. Dort müssen also wieder zwei feste Amalgame bestehen, die sich nicht mischen.

Die Resultate dieser Untersuchung sind eingehender von H. C. Bijl in einer Arbeit über die Natur der Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten veröffentlicht worden.[1] Verf. schloß noch Berechnungen über die Amalgamationswärme ein.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 41. 641—671.

H. T. Barnes und H. L. Cooke setzten die Versuche von Barnes über die Umwandlung des Zinksulfats II[1] fort. Wie Barnes[2] gefunden hat, weicht der durch elektromotorische Messungen gefundene Temperaturpunkt der Umwandlung von dem Heptahydrat des $ZnSO_4$ in das Hexahydrat (38,75°) von dem durch Löslichkeitsversuche gefundenen (39,95) erheblich ab. Sorgfältige EMK-Messungen ergaben zwar nicht die Ursache hierfür, zeigten aber, daß die Anwesenheit von Hg_2SO_4 im Clarkelement auf den Umwandlungspunkt von Einfluß ist. Gemessen wurde die EMK von H-förmigen Elementen mit Zinkamalgam als Elektroden und an der einen Elektrode Hexahydrat, an der anderen Heptahydrat. Die erhaltenen Werte sind:

ohne Merkurosulfat		mit Merkurosulfat	
Temp.	EMK	Temp.	EMK
39,77°	— 0,15	40,0°	— 0,16
38,62	0,00	39,5	— 0,14
36,92	+ 0,25	39,0	— 0,11
36,00	+ 0,40	38,0	— 0,04
35,17	+ 0,56	38,3	— 0,03
41,61	— 0,55	37,5	+ 0,02
42,21	— 0,69	37,3	+ 0,07
		37,0	+ 0,08
		37,9	+ 0,02
		38,4	— 0,05

Die Kette hat also die EMK = 0 mit Hg_2SO_4 zwischen 37,9 und 38,3°, ohne Hg_2SO_4 bei 38,62; bei diesen Temperaturen liegen demnach auch die Umwandlungspunkte.

Den angeblichen Umwandlungspunkt des Kadmiumsulfathydrats $CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O$ führt H. von Steinwehr auf einen Irrtum zurück.[3] Cohen und Kohnstamm hatten die Umwandlung des genannten Hydrates in ein anderes bei 15° für die Unregelmäßigkeit des Kadmium-Normalelementes bei dieser Temperatur verantwortlich gemacht, was Versuche von Barnes zu bestätigen schienen. Es zeigte sich jedoch, daß die Unregelmäßigkeiten durch eine Umwandlung des von genannten Forschern benutzten, 14,3prozentigen Amalgams hervorgerufen ist. Verf. stellte, um die Frage endgültig zu entscheiden, Löslichkeitsversuche an und fand bei 15° keine Un-

1) Journ. of physik. Chem. 6. 172—177.
2) Jahrb. 7. 212.
3) Ann. d. Phys. (4) 9. Heft 5, 1046—1052.

stetigkeit der Kurve ‚Löslichkeit-Temperatur', so daß ein Umwandlungspunkt in der Gegend von 15° nicht zu existieren scheint.

Wir schließen an die Normalelemente eine Untersuchung von Th. W. Richards und E. H. Archibald über Die Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride (ein Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen[1]) an, die für den Chemismus der Normalelektrode von Wichtigkeit ist. Verff. suchten den Mechanismus der Auflösung von Kalomel in konzentrierten Chloridlösungen, der die wahrscheinliche Ursache der Unregelmäßigkeit der Kalomelelektrode gegenüber der Nernstschen Formel ist, durch Löslichkeitsversuche zu ermitteln. Sie fanden, daß die Reaktion bis zu einem bestimmten Gleichgewicht führt, und daß NaCl und HCl bis zu fünffach normaler Lösung die gleiche Tendenz haben, die Auflösung zu bewirken. Chlorbaryum wirkt geringer, noch weniger Chlorcalcium, und Chlorkadmium nicht merklich. Es ergab sich ferner, daß der Grad der Reaktion eine einfache (quadratische) Funktion der Chlorionenkonzentration ist. Alle diese Resultate wie auch Leitfähigkeitsmessungen führen darauf, daß die Auflösung eine Addition des $HgCl_2$ zu einem komplexen Anion ist; und zwar bildet sich, was auch Le Blanc und Noyes annehmen, das Ion $HgCl_4''$ (vgl. S. 121).

Gasketten. — G. Preuner liefert in einer Untersuchung über die Dissoziationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette[2] ein neues Beispiel dafür, daß man die durch EMK-Messungen gewonnenen Werte für die freie Energie von Reaktionen ohne Bedenken gleichsetzen kann den Werten, die man durch isotherme Destillation erhalten hat, und ermittelt ferner die Konstanten der Reaktionen $2CO + O_2 = 2CO_2$ und $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ (vgl. S. 249). Addiert geben diese Reaktionen $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, so daß die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen in der Beziehung $K_1 \cdot K_2^2 = K_3$ stehen. Aus den Messungen von Le Chatelier[3] läßt sich für 1000° $K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$ berechnen. K_2 ergibt sich aus den Messungen von Boudouard[4] für 1100° zu 1,36. Mit Hilfe der Wärmetönung bei der Wassergasbildung = 10000 cal läßt sich dieser Wert mittels der van't Hoffschen Formel auf 1000° umrechnen: $K_2 = 1{,}8$. Aus den Boudouardschen Messungen bei 850° ergibt sich $K_2 = 3{,}5$

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 385—398.

2) Ib. **42**. 50—59.

3) Nernst, Theor. Chem. **1900**. 416, 639.

4) Recherches sur les équilibres chimiques; thèses présentées à la faculté des Sciences, Paris (Jan. 1901).

bei 1000°, doch ist dieser Wert nicht ganz sicher, deshalb wurde er nur benutzt, um die Zahl 1,8 nach oben auf $K_2 = 2$ abzurunden. Hieraus ergibt sich nun, daß die Reaktion der Wasserbildung eine Gleichgewichtskonstante

$$K_3 = K_1 \cdot K_2{}^2 = 5{,}2 \cdot 10^{-12}$$

hat. Um K_3 auf Zimmertemperatur umzurechnen, bedarf man der Wärmetönung der Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ für 1000°. Für 100° ist dieselbe $2 \cdot 58000$ cal. Aus der Gleichung

$$\frac{dQ}{dT} = c_v - c_n,$$

wo c_n die Wärmekapazität nach der Reaktion (d. h. diejenige des Wasserdampfes: $7{,}77 + 0{,}00287\,t$), c_v diejenige vor der Reaktion (die Summe der Wärmekapazitäten von O_2 und H_2, von denen jede $6{,}76 + 0{,}00122\,t$ ist), ergibt sich die Wärmetönung der Verbrennung von 2 Mol Wasserstoff zu $2 \cdot 59180$ cal bei 1000°. Von beiden Werten ist noch $1{,}99\,T$ abzuziehen (1,99 die Gaskonstante), weil bei der Reaktion das Volumen um dasjenige von einem Mol Gas abnimmt, und daher der Atmosphärendruck die Arbeit $1{,}99\,T$ leistet, so daß man hat:

$$Q_{100} = 2 \cdot 57630 \text{ und } Q_{1000} = 2 \cdot 57910.$$

Q ändert sich also wenig mit der Temperatur. Benutzt man den Mittelwert $2 \cdot 57800$, so ergibt sich

$$K_3 = 5{,}7 \cdot 10^{-78} \text{ für } 20^\circ.$$

Die Dissoziationskonstante des Wasserdampfes ist das Reziproke davon, und die Arbeit, die man bei der Wasserbildung bei 20° bekommt, d. h. die freie Bildungsenergie des Wassers, ist $RT \ln (1{,}76 \cdot 10^{77})$, wenn die Reaktion isochor, d. h. bei konstant bleibendem Volumen verliefe; da sie es nicht tut, sondern 1 Mol verschwindet, bekommt man

$$RT \ln (1{,}76 \cdot 10^{77}) - RT.$$

Dies ist die Arbeit, die man bekommt, wenn Wasserstoff und Sauerstoff von der Konzentration 1 zu Wasserdampf von der Konzentration 1 vereinigt werden.

Um nun die elektromotorische Kraft der Knallgaskette zu berechnen, nimmt man die Umwandlung von 2 Mol H_2 und 1 Mol O_2 von Atmosphärendruck zu 2 Mol Wasser auf zwei Wegen vor.

A. Man läßt sie sich in einem Gaselement vereinigen. Pro Mol liefert die Reaktion $96540 \cdot E$ Voltcoulomb (wo E die Spannung ist) oder $23110\,E$ g-Kalorien. Der Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ entsprechen 4 Mol, also ist die Arbeit $4 \cdot 23110\,E$ g-Kalorien.

B. Man bringt 2 Mol H_2 und 1 Mol O_2 von der Konzentration, die sie bei Atmosphärendruck haben, auf die Konzentration 1 Mol/Liter. Dafür ist für je 1 Mol die Arbeit $RT \ln 24{,}26$ aufzuwenden, denn der Druck der Gase bei der Konzentration 1 ist 24,26 Atmosphären, zusammen also

$$-3RT \ln 24{,}26 \text{ gewonnen} \quad (1)$$

Nun läßt man sie sich vereinigen zu Wasserdampf von der Konzentration 1; dabei wird, wie oben berechnet, die Arbeit

$$+RT \ln (1{,}76 \cdot 10^{77}) - RT \text{ gewonnen} \quad (2)$$

Den erhaltenen Wasserdampf läßt man sich ausdehnen auf Atmosphärendruck bei 20°, wobei man

$$+RT \ln \frac{24{,}06}{2{,}28 \cdot 10^{-6}} \text{ gewinnt} \quad (3)$$

Nun kondensiert man die beiden Mol Wasserdampf, was Arbeit kostet, und zwar werden dabei

$$-2RT \text{ gewonnen} \quad (4)$$

Die Summe dieser vier Arbeitsposten 1—4 muß gleich 4 · 23110 g-cal sein, da man von gleichem Anfangszustand zu gleichem Endzustand gelangt. Daraus läßt sich dann E berechnen, und es ergibt sich

$$\underline{E = 1{,}15 \text{ Volt.}}$$

(Zu genau derselben Gleichung gelangt man übrigens, wenn man die Betrachtungen von Helmholtz über den Einfluß des Druckes auf die EMK der Polarisation benutzt.) Die Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert 1,12 (vgl. S. 309) ist so gut, wie man in Anbetracht der unsicheren Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 nur erwarten kann. Jedenfalls beweist sie, daß die für K_1 und K_2 gefundenen Werte ihren richtigen Werten sehr nahe kommen müssen.

Die EMK der Chlorknallgaskette von Erich Müller.[1] Die in der Literatur bekannt gewordenen Messungen über die EMK der Chlorknallgaskette differieren sehr. Verf. maß deshalb die EMK der Kette H_2 | HCl | Cl_2 bei 25° und fand

HCl =	$^1/_1$	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$ normal
EMK =	1,3660	1,4849	1,5460	1,5868 Volt.

Rechnet man unter der Voraussetzung, daß in normaler Salzsäure die Ionenkonzentration 0,78 ist, den Wert der Knallgasketten für

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**. 158—168.

normale Konzentrationen von Cl' und $H^{\cdot}$ aus, so bekommt man für das Entladungspotential des Chlors ($H = 0$) 1,3532. Berechnet man nun unter Zugrundelegung dieses Wertes die EMK der Ketten mit den anderen Konzentrationen nach der Nernstschen Formel, so bekommt man Werte, die von den gefundenen sehr abweichen.

	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$
berechnet . .	1,4771	1,5937	1,7118,
Differenz . .	0,0078	0,0477	0,1250.

Das liegt an der Hydrolyse des Chlors nach der Gleichung



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO.$$

Nach dem von Jakowkin[1] bestimmten Gleichgewicht dieser Reaktion läßt sich nun die Konzentration der Ionen berechnen. Es ergibt sich:

	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$
Gesamtchlor	62,80	83,74	90,13
aus der Hydrolyse entstandene Ionen $H^{\cdot}$ und Cl'	3,028	23,88	29,5
die aus der Dissoziation entstehenden Ionen $H^{\cdot}$ und Cl'	91,0	9,6	0,98
gesamte Cl' und $H^{\cdot}$-Ionen	94,028	33,48	30,48
Differenz der Elektroden-Potentiale .	1,4771	1,5937	1,7118
Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten . . .	0,00139	0,05317	0,14632
Gesamt-EMK berechnet	1,4757	1,5406	1,5655
Gesamt-EMK gefunden	1,4849	1,5460	1,5868
Differenz	—0,0092	+0,0054	+0,0213

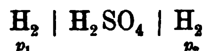
Die Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der Chlorhydrolyse zwar besser als ohne Berücksichtigung, aber noch keineswegs glänzend. Einmal ist der Dissoziationsgrad 0,78 für normale HCl nicht ganz sicher, zweitens ist Lichteinfluß nicht ausgeschlossen, und drittens ist wahrscheinlich ein Teil der gelösten Chlormoleküle an die Cl'-Ionen unter Bildung von Cl_3'-Ionen angelagert. Um Verunreinigungen des Chlors zu eliminieren, wurde es entweder aus Bichromat und Salzsäure, oder aus Braunstein oder elektrolytisch gewonnen. Es ist die Herkunft desselben ohne Einfluß, ebenso wie vorherige Erwärmung zur Zerstörung etwaiger Chloroxyde.

Einige Messungen an Gasketten von Vincent Czepinski.[2] Die EMK der Wasserstoffsauerstoffkette gab einen Endwert (sie steigt

1) Jahrb. **6**. 95.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**. 1—17.

mit der Zeit) von 1,12 Volt, übereinstimmend mit den Versuchen von Bose[1] und den Potentialmessungen von Wilsmore.[2] Verf. glaubt aber nicht, daß Entstehung von Verunreinigungen (H_2O_2, $H_2S_2O_8$ usw.) der Grund für diesen höheren Wert der EMK gegenüber den früheren Messungen 1,08 sei, wie Bose angenommen habe[3], sondern hält eine Neubestimmung des Temperaturkoeffizienten für wünschenswert. — Ferner wurden Gasketten der Form



$$\underset{p_1}{H_2} \mid H_2SO_4 \mid \underset{p_2}{H_2}$$

gemessen, wo der Wasserstoff an den Elektroden unter verschiedenem Druck stand. Der geringere Wasserstoffdruck wurde durch Mischen des H_2 mit Methan erreicht. Die EMK berechnet sich bekanntlich nach der Formel

$$E = 0{,}029 \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Folgende Tabelle enthält den Vergleich der so berechneten und der gemessenen Werte von Ketten, in denen an der einen Seite Atmosphärendruck, an der anderen der Wasserstoffdruck p herrschte; die Temperatur war 24—25°.

p	0,004	0,01	0,02	0,04	0,11
EMK gefunden	0,0859	0,0634	0,0510	0,0411	0,0287
„ berechnet	0,0706	0,0589	0,0500	0,0411	0,0283

Überall fand eine langsame Einstellung des in dieser Tabelle verzeichneten Endwertes statt. Verf. glaubt, daß die Störungen durch Anwesenheit von Sauerstoff hervorgerufen seien, der ja um so weniger zur Geltung kommt, je konzentrierter der Wasserstoff ist; daher die großen Abweichungen bei kleinen, die gute Übereinstimmung bei größeren Wasserstoffdrucken.

Emil Bose[4] verwahrt sich in einer Bemerkung zu Czepinskis Arbeit dagegen, daß er seinen Wert 1,1392 ± 0,0150 Volt als den gegenüber der Zahl 1,12 richtigeren hingestellt habe, sondern er habe ihn als den damals wahrscheinlichsten genannt, weil er in der Mitte zwischen dem unteren und dem oberen Grenzwerte liege.[5] Durch die späteren Messungen ist es wahrscheinlich geworden, daß der richtige Wert dem unteren Grenzwert viel näher liegt als dem oberen. Ferner verwahrt er sich dagegen, daß er den hohen, über 1,08 Volt, liegen-

---

1) Jahrb. 7. 189; 8. 260; 9. 306.
2) Ib. 7. 182.
3) Ib. 8. 262.
4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30. 406—408.
5) Jahrb. 8. 263.

den Wert für die EMK eines irreversiblen Vorganges angesehen habe. Die Verunreinigungen spielen nur eine Rolle, so lange sich das Gleichgewicht nicht eingestellt hat, also vor der Erreichung des Endwertes. Er habe im Gegenteil stets die Reversibilität der Gasketten betont.

Richard Lorenz teilt in einer Arbeit Über Gasketten[1] die Gasketten in vier Typen ein. 1. Ein elektromotorisch wirksames Gas geht in den Ionenzustand über: $H_2 \rightarrow 2H^{\cdot}$. 2. Das Gas ist verdünnt („physikalische Verdünnungspotentiale"): $H_2 + CH_4 \rightarrow 2H^{\cdot}$. 3. Das Gas ist gemischt mit einem elektromotorisch unwirksamen, aber chemisch wirksamen Gas („chemische Verdünnungspotentiale"): z. B. $CO + O_2 \rightarrow 2O^{\cdot\cdot}$. 4. „Mischpotentiale": beide Gase sind elektromotorisch wirksam, z. B. $H_2 + O_2$ (Knallgas) $\rightarrow 2H^{\cdot} + 2O^{\cdot\cdot}$. Die beiden letzten Typen dürften nach Ansicht des Referenten nie eine reale Bedeutung gewinnen, weil sie keine definierte elektromotorische Wirkung haben können.

Die Veröffentlichung von E. Baur[2] Über die Stickstoffwasserstoffkette ist identisch mit der vorjährigen Arbeit des Verf.[3]

Elektromotorische Kräfte von Acetylengasketten bestimmte R. Zuppinger.[4] Calciumcarbid zeigt gegen eine Kohleelektrode in Amylalkohol 1,02, in Glyzerin 0,7 Volt. In Schwefelsäure sind die Werte je nach dem Wassergehalt der Schwefelsäure schwankend (natürlich, weil gleichzeitig Acetylenentwicklung stattfindet) und zwar nehmen sie mit steigendem Wassergehalt zu. — Eine Gaselektrode von Acetylen in Schwefelsäure gegenüber Oxydationselektroden mit verschiedenen Oxydationsmitteln waren ebenfalls schwankend.

Verschiedene Elemente. — Hagenbach hat früher gefunden[5], daß Lösungen von Salzen in schwefliger Säure noch leiten, wenn die schweflige Säure über ihren kritischen Punkt erwärmt ist. Eversheim hat diesen Befund bestätigt (S. 201), aber Walden und Centnerzwer (S. 208) haben das Gegenteil gefunden, und daraus geschlossen, daß die dissoziierende Kraft an den flüssigen Zustand des Lösungsmittels gebunden ist. Um die Frage endgültig zu ent-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 275—278.
2) Ib. **29**. 305—325.
3) Jahrb. 8. 266.
4) Dissert. Straßburg 1900; Beibl. **26**. 596.
5) Jahrb. 7. 287; 8. 163.

scheiden, bildete August Hagenbach[1] (Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel) aus dem von Eversheim bei seinen Versuchen benutzten Kondensator ein Element, indem er die eine Kondensatorelektrode (Platin) verkupferte; der Kondensator war mit einer Lösung von RbJ in SO_2 gefüllt, und Verf. bestimmte gleichzeitig inneren Widerstand und elektromotorische Kraft des Elementes Cu | RbJ in SO_2 | Pt. Einige Werte geben wir hier wieder, den Widerstand, der bei anderen Temperaturen bestimmt wurde als die EMK, nur der Größenordnung nach.

Temp.	EMK	Widerst. in Ohm	Temp.	EMK	Widerst. in Ohm	
26	0,0667	—	156,5	0,125	480000	kritische Temp.
62	0,100	—	157	0,117	530000	kritische Temp.
120	0,153	—	155	0,111	—	kritische Temp.
128	0,162	—	154	0,111*	—	kritische Temp.
137	0,164	10000 Ω	153	0,112**	156000	
138,5	0,161	12000 Ω	152,5	0,102	—	
143,5	0,154	20000	127	0,0652	10000	
154	0,130	100000				

*) Hier befanden sich die Elektroden im Dampfraum. **) Hier in der Flüssigkeit.

Nach langem Stehen war die EMK Null geworden. Dies und das Abfallen der EMK dürfte daher rühren, daß sich bei den hohen Temperaturen das RbJ zersetzt und das Jod das Kupfer angreift, so daß man schließlich eine Platinelektrode hat. Die Tabelle läßt aber erkennen, daß der kritische Punkt auf die EMK keinerlei Einfluß hat, so daß die Salze auch oberhalb des kritischen Punktes dissoziiert sein müssen.

F. M. Jäger, Über die in Leclanché-Zellen entstandenen Kristalle.[2] Die sich in solchen Elementen an den Kohleelektroden absetzenden Kristalle wurden kristallographisch untersucht und ihre Zusammensetzung ermittelt. Sie sind das Doppel-Ammoniaksalz $ZnCl_2 2NH_3$, dieselbe Verbindung, die man erhält, wenn man metallisches Zink in konzentrierte Salmiaklösung bringt. Von Wasser werden die Kristalle unter Bildung von Zinkoxychlorid zersetzt.

Veränderung der EMK und des Temperaturkoeffizienten des Daniell-Elementes mit der Zinkkonzentration von J. Chaudier.[3] Verf. hat vor, eine Reihe von dem Daniell-Element ähnlich aufgebauten Elementen mit verschiedenen Metallen zu unter-

---

1) Ann. d. Phys. (4) 8. 568—574.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 3405—3407.

3) Compt. rend. 134. 277—279 (1902).

suchen. Die Resultate am Daniell-Element, dessen Kupferseite gesättigte Kupfersulfatlösung, dessen Zinkseite Zinksulfatlösung enthielt, gemessen auf $^1/_{10000}$ Volt zwischen 5 und 20°, sind folgende. Die beiden Elementteile waren durch ein Heberohr mit Watte verbunden, dessen einer Schenkel $CuSO_4$-, der andere $ZnSO_4$-Lösung enthielt.

Zinksulfat auf 100 Wasser	EMK bei 15°	Temperatur-koeffizient $\frac{dE}{dT}$	Zinksulfat auf 100 Wasser	EMK bei 15°	Temperatur-koeffizient $\frac{dE}{dT}$
0	1,0590	— 0,0024	4	1,1249	+ 0,0003
$^1/_{12}$	1,1138	— 0,00015	6	1,1208	+ 0,00016
$^1/_6$	1,1151	— 0,00013	10	1,1188	— 0,00003
$^1/_2$	1,1368	+ 0,00005	30	1,1054	— 0,0002
1	1,1331	+ 0,00005	60	1,1003	— 0,0002
2	1,1263	+ 0,0003	200 (ges.)	1,0902	— 0,00026

Über die Einzelheiten der Messungen ist nichts mitgeteilt. Nimmt man an, daß dieselben zuverlässiger sind als die theoretischen Betrachtungen des Verf., so hat ein Daniell-Element mit konzentrierten und verdünnten Lösungen einen negativen Temperaturkoeffizienten, der bei $^1/_2$ und 7,5 $ZnSO_4$ pro 100 Wasser Null wird und bei etwa 3 ein Maximum aufweist. Verf. will die Nernstsche Formel auf das Element anwenden, gibt ihr aber die Form

$$E = K \cdot T\left(\log\frac{P}{p} - \log\frac{P'}{p'}\right) + T\frac{dE}{dT},$$

woraus er den Schluß zieht, daß die Lösungstension des Zinks stark mit der Verdünnung abnimmt. Es ist das derselbe Fehler, den Hollard in seinem Buche macht, der sich also in Frankreich einbürgern zu wollen scheint. Der Verf. hat anscheinend die osmotische Theorie nicht begriffen, da er aus der Helmholtzschen Formel

$$E = K' \cdot W + T\frac{dE}{dT}$$

(Verf. nennt sie fälschlich „Formel von Lord Kelvin“) den Temperaturfaktor in die Nernstsche Formel mit hinübernimmt. Übrigens kann man aus den Messungen ohne weitere Umrechnung auf die osmotische Theorie des Daniell-Elementes natürlich auch keinen Schluß ziehen, da die elektromotorischen Kräfte an der Berührungsfläche der beiden Lösungen in Rechnung zu setzen wären, die vermutlich einen merklichen Wert haben.

Theorie der Akkumulatoren.

Bleiakkumulator. — Die Theorie des Bleiakkumulators ist in dem bekannten, Anfang 1901 erschienenen Dolezalekschen Buche,

von der thermodynamischen Seite so erschöpfend dargestellt worden, daß hier wenig mehr zu tun übrig schien. Insbesondere ist die Umkehrbarkeit der Zelle, das heißt also die Sulfatbildung auf beiden Elektroden, als streng bewiesen anzusehen. Man findet demgemäß in der neuesten Literatur nur noch vereinzelt entgegengesetzte Anschauungen, während jetzt mehr und mehr auch in technischen Kreisen, in welchen eigentümlicherweise kompliziertere Annahmen vielfach besonderen Anklang fanden, die thermodynamische Beweisführung Verständnis findet.

Auf dem älteren Standpunkte verharrt indessen E. Sieg, welcher in seinem Werke „Die Akkumulatoren" (Handb. d. Elektrot. 3. Bd. 2. Abt. Leipzig, Verlag von Hirzel 1901, 112 Seiten) für die bekannte Darrieussche Theorie der primären Oxydbildung eine Lanze bricht. Der von Sieg bereits auf der Versammlung der Deutsch. Elektr. Ges. zu Göttingen 1899[1] ins Treffen geführte Hauptversuch besteht darin, daß die Platten einer in Entladung stehenden Zelle wiederholt nach Abtropfenlassen der anhängenden Säure (aber mit der in den Poren befindlichen) gewogen werden. Sieg konstatiert so pro A.-St. für die Superoxydelektrode 0,25 g, für die Bleischwammelektrode 0,8—0,9 g Zunahme, während die Vorgänge $PbO_2 \rightarrow PbSO_4$ und $Pb \rightarrow PbSO_4$ 1,2 bezw. 1,8 g Zunahme verlangen. Daraus wird auf die Reaktionen $2\,PbO_2 \rightarrow Pb_2O_3$ resp. $Pb_2 \rightarrow Pb_2O$ geschlossen. Es ist unbeachtet geblieben, daß ein großer Teil der reagierenden Säure in den Plattenporen sich befindet und von Anfang an mit der Platte gewogen wurde; es mußte also die Gewichtszunahme der Platten durch die Gewichtsabnahme der Elektrolyte zum Teil kompensiert sein, soweit nicht Diffusion und Konvektion entgegen wirkten. Ferner nimmt durch Änderung des spez. Gewichtes der festen Elektrodensubstanz die positive Elektrode um etwa 0,4 ccm, die negative um 0,56 ccm pro A.-St. an Volumen zu, was einen äquivalenten Gewichtsverlust infolge Verdrängung des Elektrolyten aus den Plattenporen zur Folge hat. Endlich wird durch Überführung Säure von der Anode zur Kathode geführt. Diese drei Umstände erklären es, daß der Verf. so geringe Zunahmen, und zwar für die Kathode eine noch geringere als für die Anode fand. Auf die weiteren, mit vielfachen Beobachtungen im Widerspruche stehenden Ausführungen des Verf. kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Auf eine Diskussion, welche sich im Fragekasten der Zeitschrift für Elektrochemie[2] über die Zulässigkeit der Abelschen Darstellung[3]

1) Jahrb. 6. 176. 2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 23, 39, 52, 59.
3) Jahrb. 8. 280.

des Akkumulators als einer Plumbiionenkonzentrationskette entspann, kann hier gleichfalls nur verwiesen werden.

In zwei etwas älteren Veröffentlichungen, deren Besprechung noch nachzuholen ist, hat M. U. Schoop[1] Entladungskurven von positiven und negativen Platten, welche gleich dimensioniert waren und gleich viel pöroses Blei enthielten, mitgeteilt. Es wurde gegen eine Hilfselektrode gemessen. Dabei wurde gleichzeitig mit der Entladungsspannung auch die Kurve derjenigen Spannungen verzeichnet, welche die Platte bei kurzer Stromunterbrechung annahm. Schoop sieht, wie das wiederholt von anderen Seiten geschehen ist, diese zweite Kurve als nahe identisch mit der Kurve der elektromotorischen Kraft an; der Abstand der beiden Kurven ist ihm daher ein Maß des inneren Widerstandes. Da bei kurzer Stromunterbrechung die Nadel des Voltmeters bei Messung an der Superoxydplatte (dieselbe ist bei der Entladung Kathode, nicht wie Verf. schreibt Anode) nur wenig, bei Messung an der Bleischwammelektrode um ein großes Stück in der Richtung der Ruhepotentiale sich bewegt, so wird Verf. durch seine Messungen zu dem Schlusse geführt, daß der Widerstand der Bleischwammelektrode während der Entladung beträchtlich größer ist, als der der Superoxydelektrode. Diese Ansicht darf wohl durch die Widerstandsmessungen Dolezaleks[2] inzwischen als widerlegt angesehen werden. Die Kurven besagen eben nur, daß die Veränderungen an der Bleischwammplatte sich sehr viel rascher wieder ausgleichen als die an der Superoxydelektrode, was wohl eine Folge des geringeren Widerstandes der Masse ist. Aus den weiterhin mitgeteilten Kurven ergibt sich die Tatsache, daß bei Großoberflächen-Bleischwammplatten die gesamte Polarisation (d. i. also der Spannungsabfall gegen das normale Ruhepotential) mit steigender Entladestromstärke rascher zunimmt als bei gleich großen positiven Großoberflächenplatten. Die Kapazität derartiger, technisch übrigens wegen ihrer raschen Kapazitätseinbuße nicht brauchbarer negativer Elktroden ist zwar bei schwachen Entladeströmen größer als die der positiven, sie sinkt aber bei etwa vierstündiger Entladestromstärke unter diejenige der positiven Platte. Bei Gitterplatten liegen ähnliche Verhältnisse vor. Dieselben sind indessen nach Schoops Untersuchung unempfindlicher gegen Änderung der Stromstärke als die Großoberflächenplatten. Den Schnittpunkt der Kapazitätskurven findet Verf. hier erst bei einer extrem hohen ($^1/_4$ stündiger Entladung entsprechenden) Stromstärke. — Diese Verhältnisse sind in Anbetracht

1) Zeitschr. f. Elektrot. 18. 101 u. Centralbl. f. Akk.- u. Elementenk. 2. 157.

2) Jahrb. 8. 276.

des Umstandes, daß das Potential der Bleischwammelektrode durch Konzentrationsänderung relativ wenig beeinflußt wird und daß, wie Verf. bemerkt, Bleischwamm poröser ist und besser leitet als das Superoxyd, sehr auffällig. Vielleicht liegt die Erklärung darin, daß der Bleischwamm eben seiner guten Leitfähigkeit wegen an der äußersten dem Elektrolyten zugewandten Schicht zu arbeiten beginnt, was zur Folge haben kann, daß bei hohen Stromdichten eine völlige Verstopfung der Zugänge des Elektrolyten durch Sulfat erfolgt, da dieses nicht rasch genug durch die Wirkung der lokalen Konzentrationsketten wieder reduziert werden kann. Bei der schlechter leitenden Superoxydplatte dagegen verläßt ein größerer Teil der Stromlinien die Masse unterhalb ihrer äußersten Verästelungen, die Austrittsfläche der Stromlinien und somit die Fläche, auf welcher sich das Sulfat verteilt, ist also eine größere, und das Nachdringen des Elektrolytes durch Diffusion und die Wirkung der Konzentrationsströme findet unbehinderter statt.

Aus einer anderen Veröffentlichung desselben Autors[1] sei die Beobachtung erwähnt, daß die am Anfang der Entladung frisch geladener Platten häufig auftretende kleine Ausbuchtung der Spannungskurve — die tiefste Senkung beträgt manchmal über 0,05 Volt — sich auch in der kurz nach Öffnung des Stromes gemessenen elektromotorischen Kraft der Zelle wiederfindet. — Widerstände sind also jedenfalls nicht die Ursache der Erscheinung, welche Dolezalek durch die Annahme einer kurz andauernden Übersättigung an Bleisulfat an der völlig sulfatfreien Elektrode gedeutet hat.

Untersuchungen über die Schwefelsäure im Bleiakkumulator hat A. Pfaff[2] angestellt. Der Verf. konstatiert, daß die Abnahme der Säuredichte (Aräometermessung) bei der Entladung beträchtlich hinter der berechneten zurückbleibt. Der Grund ist der, daß die in den Masseporen befindliche weitgehend verarmende Säure sich nur sehr langsam durch Diffusion mit der übrigen Säure ausgleichen kann. Daß dieses die richtige Erklärung dieser vielfach mißdeuteten Beobachtung ist, ergibt sich daraus, daß auch der Anstieg der Säuredichte während der Ladung hinter dem theoretischen zurückbleibt und daß das Aräometer nach 48 Stunden nach beendeter Ladung weiter ansteigt. Verf. findet ferner bei Änderung der Dichte von 16 auf 27° B. eine Kapazitätszunahme von ca. 60%, während der Nutzeffekt sich nicht verbessert. Das Güteverhältnis in Ampere-

1) Centralbl. f. Akk.- u. Elementenk. 3. 96 u. 109
2) Ib. 2. 77, 173.

stunden fällt mit steigender Dichte etwas (wohl weil H˙ und SO_4'-Entladung zunimmt. Ref.). Des Verf. Meinung, daß man unbedenklich 30gradige Säure statt der bisher verwandten ca. 20gradigen verwenden dürfe, kann Ref. nicht zustimmen.

Einer Arbeit von K. Elbs und J. Forssel[1] über das Verhalten des Bleies als Anode in NaOH-Lösungen und die Elektrolyse PbO-haltiger NaOH-Lösung entnehmen wir die Beobachtung, daß eine Bleisuperoxydelektrode in einer Natriumplumbitlösung, d. i. also einer an PbO_2''-Ion reicher Lösung sich nicht wie eine reversible Elektrode benimmt. Während nämlich die PbO_2-Abscheidung durch einen deutlichen Knick bei —0,85 Volt (Ostwaldsche Zählung) in der Zersetzungsspannungskurve gekennzeichnet ist, ist es nicht möglich, in entgegengesetzter Richtung Strom durch die Elektrode zu senden, ohne daß sich deren Potential rasch um 0,3 Volt verändert. Dieser Umstand ist mit Hinblick auf die Liebenowsche Theorie des Vorganges an der Superoxydelektrode des Akkumulators von Interesse, da diese Theorie den Vorgang als reversible Entladung von PbO_2'' zu Superoxyd beschreibt.

C. Liebenow[2] sprach auf der Würzburger Versammlung der D. E. Ges. „Über die Verwendung der Fuchsschen Meßmethode in der Akkumulatorentechnik". Die für den Techniker so wichtige Messung der Entladungsspannung einer einzelnen der beiden Elektroden des Akkumulators mittels einer stromlosen, sog. Hilfselektrode führt häufig zu trügerischen Resultaten, nämlich dann, wenn die Platten der vorzeitig erschöpften Plattengruppe sich unter sich nicht ganz gleichmäßig verhalten, wenn also z. B. einzelne Platten oder Plattenteile während der Entladung weniger als andere zur Stromlieferung beitrugen (beiderseitig gepastete Endplatten, schlecht gelötete Platten). Während nämlich in solchem Falle während der Entladung anfangs die Potentialdifferenz Platte/Elektrolyt auf allen Punkten der Elektrodenoberfläche nahezu gleich ist, erfüllt sich der Elektrolyt von dem Zeitpunkte an, wo ein Teil der Plattenoberfläche erschöpft ist, wobei sich an dieser Stelle der Potentialsprung rasch um über ein Volt ändert, mit Stromlinien, welche im Sinne der Aufladung der erschöpften Stellen durch die noch nicht erschöpften verlaufen. Ist z. B. die eine Seite einer Platte — es sei die negative — früher erschöpft als die andere (was bei kleinen Platten auch normalerweise ziemlich leicht stattfinden kann, d. Ref.), so fließen diese Ströme

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 760.

2) Ib. 8. 616.

um die Plattenkante herum. Das Potential der Hilfselektrode nimmt, wenn dieselbe sich im Gefälle dieser Ströme befindet, ein scheinbar verändertes Potential an, und mißt man nun die Spannung zwischen der Hilfselektrode und der positiven Elektrode, so erscheint auch deren Potential beträchtlich verändert und es sieht aus, als sei auch diese Elektrode bereits entladen, obwohl ihr Potential in Wirklichkeit noch völlig normal ist. Entlädt man dann mit Hilfe einer äußeren elektromotorischen Kraft weiter, bis sämtliche negativen Plattenteile umpolarisiert sind und gleiches (nunmehr positives) Potential angenommen haben, so verschwinden die vagabundierenden Ströme, und die Messung mittels der Hilfselektrode ermöglicht es jetzt zu erkennen, ob die positive Elektrode normal geblieben ist. Solches Weiterentladen ist indessen in technischen Anlagen meist nicht tunlich oder nicht ratsam, und es kann daher in solchen Fällen, wo beide Elektroden der Zelle bei Messung mit der Hilfselektrode sich als gleichzeitig entladen erweisen, aus dieser Messung kein Schluß gezogen werden. Nur dann, wenn die Messung eindeutig die Entladung nur einer Plattenart anzeigt, darf dieselbe zur Diagnose auf die Kapazität der Platte verwandt werden. — Ref. möchte hinzufügen, daß in allen Fällen die kompensometrische Messung mit der Lugginschen Kapillare, d. i. einer isolierten Normalelektrode (hier am besten Schwammblei in Schwefelsäure), deren Elektrolyt bis in die äußerste Spitze einer Kapillare geführt ist, zu sicheren und für den Techniker gewiß sehr interessanten Resultaten führen dürfte. Eine solche mit wenig empfindlichem Kapillarelektrometer ausgestattete Meßvorrichtung ließe sich genügend kompendiös herstellen, um in Fällen, wo eine rasche und sichere Entscheidung über den Zustand einer wertvollen Anlage von Wichtigkeit ist, verwendet zu werden, wenn auch ihre Handhabung bei einer sich rasch entladenden Batterie eine gewisse Gewandtheit erfordert. Besonderen Nutzen verspricht diese Meßmethode im Laboratorium, um die Gleichmäßigkeit einer Plattenoberfläche zu prüfen, da die Vorrichtung auf das genaueste das Potential an jeder Stelle der Plattenoberfläche zu messen gestattet.

Nichtbleiakkumulatoren. — Der Umstand, daß die Nichtbleiakkumulatoren, speziell diejenigen mit alkalischem Elektrolyt, heute seit den Erfindungen Jungners und Edisons wieder im Vordergrunde des allgemeinen Interesses stehen, spiegelt sich in der Tatsache wider, daß bereits eine Anzahl theoretischer Arbeiten über diesen Gegenstand vorliegen. Nachdem am Bleiakkumulator der Weg gewiesen worden ist, wie solche Zellen thermodynamisch zu behandeln

sind, war es nicht schwer und verlockend schon wegen der Aufschlüsse, welche die Kenntnis anderer Zellen für die Theorie der Bleizelle versprach, den gleichen Weg an der alkalischen Zelle zu gehen. Leider ist bisher, da die Edisonzelle die Hände des Erfinders noch nicht verlassen hat, im wesentlichen nur theoretisiert und nur in bescheidenem Umfange experimentiert worden.

Vor allem erhebt sich bei der Betrachtung der Edisonzelle ähnlich wie bei dem Bleiakkumulator, der im thermodynamischen Sinne ein instabiles Gebilde darstellt, welches sich unter H- und O-Entwicklung von selbst entladen und also eigentlich nicht existent sein sollte, die „Lebensfrage". Ein Eisendraht nimmt nämlich gegen reine Alkalihydratlösungen ein abnorm edles Potential an, womit die bekannte Tatsache in Zusammenhang steht, daß es in solchen Lösungen nicht rostet. Es wird passiv. Bei 0,1 Amp./qdm geht dementsprechend nach Habers Untersuchungen eine Eisenanode nur als Ferrat in Lösung, während der Hauptanteil des Stromes zur O-Entwicklung verbraucht wird. Nach der kaum zu bestreitenden Angabe Edisons aber bildet sich an seiner Eisenelektrode auf reversiblem Wege Ferrohydrat. Es liegt die Möglichkeit vor, daß es sich hier um eine besondere Eisenmodifikation handelt. Edison gibt an, daß nur das durch elektrolytische Reduktion von FeO erhaltene, fein verteilte Metall, nicht aber z. B. das durch H aus Eisenoxyden reduzierte verwendbar sei. Oder liegt hier eine Wirkung feinster Verteilung in dem Sinne vor, daß dadurch, was theoretisch notwendig, der Lösungsdruck außerordentlich vergrößert wird?

W. Johnson[1] und Mugdan[2] haben gleichzeitig darauf hingewiesen, daß die elektromotorische Kraft aller dieser alkalischen Ketten (Pollak, Jungner, Michalowski und Edison), bei welchen der Elektrolyt am Vorgange nicht teilnimmt, von der Konzentration und der Natur des alkalischen Elektrolyts unabhängig oder nahezu unabhängig sein muß.

E. F. Roeber[3] behandelt die Frage, wie die elektromotorische Kraft der Edisonschen Eisen-Alkali-Nickelsuperoxydzelle sich ändert, wenn bei der Entladung die Lauge an der Nickelsuperoxydelektrode konzentrischer, an der Eisenelektrode verdünnter wird. Verf. betrachtet ein System, bestehend aus zwei gegeneinander arbeitenden Zellen, deren eine homogenen Elektrolyten (Konzentration c, Dampfdruck p), die andere an der Superoxydseite konzentriertere Lauge (c_1, p_1), an

1) Electr. World and Eng. **39**. 90.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 265.
3) Transact. of the Am. Electroch. Soc. **1**. 195.

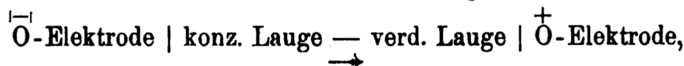
der Eisenelektrode verdünntere Lauge (c_2, p_2) enthält. Dieses System stellt eine Konzentrationskette dar. Denn da die Veränderungen der Elektroden in beiden Zellen entgegengesetzt gleich sind, bleibt als einziges Äquivalent für die bei Aufladung der einen Zelle durch die andere von 96540 Coul. geleistete Arbeit die Überführung von n (Überführungszahl des Kations in KOH) Grammäquivalenten KOH von der Konzentration c_1 zu der Konzentration c_2 und der Übergang von $^1/_2$ Mol H_2O aus der verdünnten Lösung in die konzentrierte. Diese Überführung kann auch durch Destillation erzielt werden und daher die Arbeitsleistung aus den Dampfdrucken der Laugen in der Dolezalekschen Weise berechnet werden. Verf. gelangt so unter Einsetzung des Wertes $n = 0{,}25$ und indem statt c, c_1 und c_2 die Anzahl Wassermole g, g_1 und g_2, welche auf 1 Mol des Gelösten kommen, eingesetzt werden, zu der folgenden Gleichung, welche also den Abfall der elektromotorischen Kraft irgend einer beliebigen arbeitenden Zelle mit Kalilauge als unveränderlichem Elektrolyten gegenüber ihrer anfänglichen elektromotorischen Kraft gibt:

$$E = 0{,}00005\,T\left[g_2 \log p_2 - g_1 \log p_1 + 2 \log \frac{p_2}{p_1} - \int_{g_1}^{g_2} \log p\, dg\right].$$

Eine experimentelle Prüfung der Gleichung war noch nicht möglich.

Natürlich läßt sich auch die Helmholtzsche Beziehung zwischen Reaktionswärme, elektromotorischer Kraft und deren Temperaturkoeffizienten auf diese Kombination anwenden, wobei die Reaktionswärme sich darstellt als Differenz der Lösungswärmen von n KOH in den beiden Laugen plus der Differenz der Beimischungswärmen von $^1/_2$ Mol H_2O in denselben. Während die entsprechenden Wärmetönungen für Schwefelsäurelösungen bekannt sind und von Dolezalek mit Erfolg zur Rechnung verwandt worden sind, fehlt hier jede Unterlage. Der Beweis für die Umkehrbarkeit der Edisonzelle steht also noch aus.

Näheren Einblick in die Eigentümlichkeit dieser alkalischen Zellen bietet die gesonderte Betrachtung jeder der beiden Elektroden bezüglich der Beeinflussung ihres Potentials durch Konzentrationsänderungen.[1] Die Änderung des Potentials jeder solchen freien oder Oxydsauerstoff übertragenden Elektrode in Alkali ist gleich der EMK einer Konzentrationskette von der allgemeinen Form:



deren stromliefernder Vorgang derselbe wie in der Roeberschen Zelle ist und deren EMK daher durch dieselbe Gleichung bei Einsetzung

1) S. Mugdan loc. cit.

der entsprechenden Werte gegeben ist. Für verdünnte Elektrolyte, völlige Dissoziation vorausgesetzt, geht diese Gleichung in die (unabhängig von der Roeberschen aufgestellte) über:

$$S = -2 \cdot 0{,}86 \cdot 10^{-4}\, T \left[n \ln \frac{c_1}{c_2} + 0{,}009\,(c_1 - c_2) \right].$$

Diese Gleichung ist also ein Maß für die Polarisation an jeder einzelnen Elektrode, soweit die Polarisation von der Konzentrationsänderung allein abhängt. Die Polarisation ist also danach für jede solche O-Elektrode die gleiche, wenn die an ihr sich einstellende Laugenkonzentration die gleiche ist. Der Spannungsanstieg an der NiO_2-Elektrode bei der Ladung ergibt sich somit als gleich dem Spannungsabfall der Fe-Elektrode bei der Entladung, in welchen Fällen ja die Elektroden als Anoden funktionieren, also ihre Laugenkonzentrationen etwa in gleichem Maße abnehmen sollten. Indessen wird in Anbetracht der Unterschiede der Massen in Porosität und Leitfähigkeit, welche die Geschwindigkeit des Ausgleichs der Säureänderung bedingen, die Laugenkonzentration doch immerhin eine verschiedene sein, so daß der Schluß nur in grober Annäherung zutreffen dürfte. n ist für NaOH etwa $= 0{,}16$. Die Gleichung läßt also bei Betrieb des Akkumulators mit NaOH statt KOH niedrigere Polarisationswerte und daher besseren Nutzeffekt erwarten. Edison bevorzugt indessen die besser leitende Kalilauge. Es scheint danach der innere Widerstand bei der Edisonzelle eine größere Rolle als beim Bleiakkumulator zu spielen.

Roeber[1] macht ferner auf die eigentümliche treppenartige Form der Entladungsspannungskurve des Edisonakkumulators aufmerksam. Die Absätze in der Kurve deuten auf das Einsetzen verschiedener, unter verschiedenen Potentialen ablaufender Vorgänge, also auf stufenweise Reduktion resp. Oxydation. — Leider ist der Kurvenverlauf nicht für jede Elektrode gesondert gemessen.

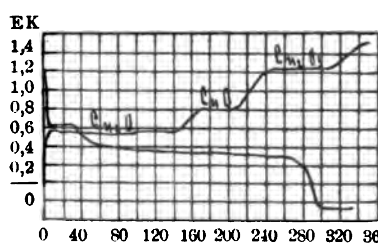


Fig. 47.

Ähnliche Knicke im Verlaufe der Polarisationskurve hat W. M. Johnson[2] an einer porösen Kupferplatte, wie solche in Kupronelementen verwandt werden, in Kalilauge beobachtet (s. Fig. 47). Gemessen wurde

1) A. a. O.

2) Transact. of the Am. Electroch. Soc. 1. 187.

gegen die H-Elektrode. Die mutmaßlich entstehenden Verbindungen sind auf den Kurvenstrecken verzeichnet. Die Messung einer Kette $CuCu_2O$ | KOH | H_2 ergab in Übereinstimmung mit des Verf. Annahme 0,438 Volt, die der Kette CuO|KOH|H_2 0,730 Volt, welcher letztere Wert sich, wie es die Theorie verlangt, nahe unabhängig von der Konzentration der Lauge erwies. Weniger ausgeprägt zeigt die Aufeinanderfolge der Vorgänge der umgekehrte Vorgang, die kathodische Polarisation der völlig oxydierten Platte (absteigende Kurve). Denkt man sich letztere Kurve von rechts nach links in das Netz eingetragen, so verläuft sie einigermaßen parallel der ersteren. Die völlige Umkehrbarkeit des Vorganges bei unendlich schwachem Strome scheint danach sehr wahrscheinlich. Fig. 48 gibt den Nutzeffekt (näheres über die Berechnungsweise desselben ist nicht gesagt) eines CuO|KOH|H_2-Elementes, dessen H-Elektrode stromlos blieb, also eine Elektrode von 100° Nutzeffekt darstellte, in seiner Abhängigkeit von der Laugenkonzentration und Stromstärke gemessen. Der Nutzeffekt der CuO-Platte strebt mit abnehmenden Stromdichten höheren Werten zu, bleibt aber weit unter den Werten für die Elektroden des Bleiakkumulators, worin Verf. einen Mangel der Platte erblickt, welcher durch den relativ großen Widerstand des CuO erklärt wird. Aus diesem sowie aus dem Grunde, daß das CuO in KOH merklich löslich ist, spricht Verf. der Platte die technische Verwendbarkeit ab. — Ref. möchte bezüglich der Nutzeffektsmessung, welche sich übrigens, soweit zu ersehen, auf den gesamten 1 Volt durchlaufenden Vorgang Cu — CuO erstreckt, darauf hinweisen, daß Kombinationen von so niedriger EMK naturgemäß auch bei sehr gut arbeitenden Platten niedrige Nutzeffekte geben müssen, weil auch eine sehr geringe Polarisation eine geringe Gesamtspannung prozentual stark beeinflußt. Die Ursache des hohen Nutzeffekts des Bleiakkumulators liegt nicht sowohl in der Vollkommenheit der Platten — die PbO_2-Platte zeigt selbst bei mittelgroßen Stromdichten eine Differenz zwischen Lade- und Entladespannung von über 0,2 Volt —,

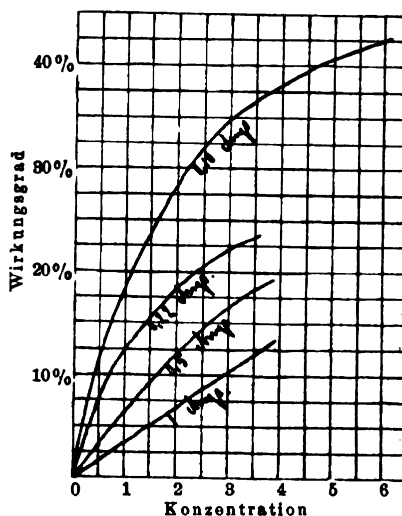


Fig. 48.

als vielmehr in dem Umstande, daß hier der Vorgang eine sehr hohe EMK liefert, der gegenüber die Spannungsverluste durch inneren Widerstand und Polarisation gering sind. Auch die sehr vollkommene Bleischwamm-Schwefelsäureelektrode würde, mit einer idealen Wasserstoffelektrode zu einer Zelle kombiniert, eine EMK von nur 0,3 Volt und daher einen Nutzeffekt von schätzungsweise kaum 60 % bei mittleren Stromdichten liefern, und wie bei der von Johnson untersuchten Zelle würde der Nutzeffekt mit steigenden Stromdichten sehr rasch bis zu verschwindend kleinen Werten abnehmen.

Polarisation und Elektrolyse.

Polarisation und Zersetzungsspannungen.

Polarisation. — C. J. Reed stellt in einer Arbeit über Elektrochemische Polarisation[1] allgemeine Betrachtungen über die Polarisation an. Die Definition des Verf. lautet: Die Polarisation ist eine Erscheinung, die mit der Veränderung der Zelle in Zusammenhang steht; die Veränderung wird durch den Strom verursacht. Zu widerlegen ist diese Auffassung ja nicht, ob sie dem Elektrochemiker genügt, ist eine andere Frage. Reed bespricht an der Hand dieser Definition einige Ketten. Er bespricht ferner die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, liefert aber in keinem Teil seiner Veröffentlichung etwas Neues.

S. L. Bigelow behandelt in einer Arbeit über den Durchgang von Gleichstrom durch eine elektrolytische Zelle[2] den Reststrom, d. h. er mißt den Strom, der durch eine mit H_2SO_4 gefüllte Zelle mit Platinelektroden geht, wenn die elektrolysierende Spannung kleiner ist als die Zersetzungsspannung des Wassers. Verf. hält die Reststromtheorie von Helmholtz für nicht befriedigend und setzt an deren Stelle eine Korpuskulartheorie. Die gelösten Gase geben, ganz wie es nach der Anschauung von Thompson die freien Gase tun, Korpuskeln ab[3] oder nehmen sie auf und werden demgemäß positiv oder negativ. Kommen sie an die Elektrode, so tauschen sie ihr Korpuskel mit derselben aus und diffundieren zurück. Diese Theorie läßt sich vor der Hand nicht prüfen. Ref. zieht deshalb die

1) Journ. Frankl. Instit. **153**. 259—268.
2) Journ. physic. Chem. **6**. 603—628.
3) Jahrb. **7**. 286.

einfache Diffusionstheorie vor, der man etwa folgende Fassung geben kann. An den Elektroden werden Gase entladen, bis die Platinelektroden so viele derselben gelöst enthalten, daß die EMK der so entstehenden Kette Pt_{O_2} — Pt_{H_2} gleich der polarisierenden Spannung ist. Diese im Platin befindlichen Gase diffundieren aber auch in die Flüssigkeit, gelangen zu der anderen Elektrode, wo sie wieder vereinigt werden. Diesen Verlust muß der Strom fortwährend ersetzen, um die Polarisation aufrechtzuerhalten, und der Strom, dem diese Aufgabe zufällt, ist der Reststrom. — Verf. hat den Reststrom monatelang beobachtet und erhielt dann konstante Werte. Die konstanten Werte stellen sich schneller ein, wenn der Elektrolyt gasfrei ist, und ist auch kleiner. In starksauren Lösungen ist der Reststrom zuerst schwächer als in schwachsauren, gelangt aber schließlich auf denselben Endwert. Es können also die Ionen des Elektrolyten danach den Stromtransport nicht vermitteln, sondern die gelösten Gase. Im übrigen sind die Beobachtungen qualitativ dieselben wie diejenigen des Ref.[1]

C. Christiansen beschäftigt sich ebenfalls mit den Restströmen und nennt sie unipolare elektrische Ströme in Elektrolyten.[2] Elektrolysiert man Salpetersäure zwischen Quecksilberelektroden mit steigender Spannung, so geht ein Strom erst bei einer elektromotorischen Kraft von 1,67 Volt durch den Elektrolyten, entsprechend der Zersetzungsspannung der Salpetersäure. Befindet sich jedoch Merkurinitrat in der Lösung, so fällt an der Kathode schon bei kleinen Spannungen Quecksilber aus. Vergrößert man nun die Spannung etwas, so steigt die Stromstärke erst, nimmt dann ab bis zu einem bestimmten Werte u. Erhöht man die Spannung wieder, so findet wieder Steigerung und Zurückgehen auf denselben Wert u statt. Diesen restierenden Strom, dessen Stärke unabhängig von der Spannung ist, nennt Verf. den „unipolaren" Strom. Man bekommt so eine Kurve ‚Stromstärke — Spannung', wie sie Fig. 49 zeigt. Die Erklärung der Erscheinung ist folgende. Zuerst fällt Quecksilber aus. Bald aber verarmt die Elektrodengegend an Merkuriionen, und es scheidet sich Wasserstoff aus, der die Kathode

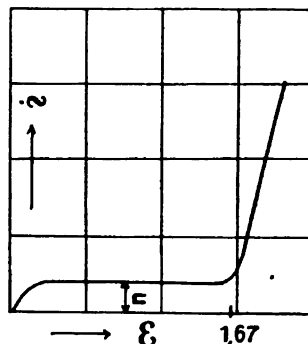


Fig. 49.

1) Jahrb. 4. 80.
2) Ann. d. Phys. (4) 8. 787—797.

polarisiert. Die Polarisation würde, wie der Versuch mit reiner Salpetersäure zeigt, ebenso groß sein als die von außen angelegte Spannung, d. h. es würde kein Strom fließen, wenn nicht die Merkuriionen herandiffundierten, und sie zum Teil vernichteten. Dieser vernichtete Teil der Polarisation nun muß durch den Strom stets wieder regeneriert werden, d. h. die Stromstärke ist durch die Menge der herandiffundierenden Merkurinitratmenge gegeben, und da diese nur abhängig ist von der Konzentration des Merkurinitrats und dem Diffusionsquerschnitt, ist auch der Reststrom nur von diesen beiden Faktoren abhängig, unabhängig dagegen von der Spannung, der Konzentration der Salpetersäure, der Größe der Anode, dem Widerstand des Elektrolyten. Diese Forderungen wurden vom Verf. bestätigt. Es sei bemerkt, daß die gesamten Ergebnisse des Verf. ebenso wie die Theorie des Vorganges und die qualitative Bestätigung derselben in einigen aus dem Nernstschen Institut hervorgegangenen Arbeiten bereits veröffentlicht sind.[1]

Max Wien hat zur Prüfung der Warburgschen Polarisationstheorie die Polarisationskapazität des Palladiums[2] gemessen. Eine Flüssigkeitszelle verhält sich gegen Wechselstrom annähernd wie ein Kondensator. Doch reicht die einfache Annahme einer Kapazität nicht aus, sondern es tritt noch eine scheinbare Widerstandsvermehrung auf, die man als eine Phasendifferenz des Polarisationsstromes erklären kann, und die als Maß dieser Phasendifferenz dienen kann. Man kann drei Gruppen von Flüssigkeitszellen unterscheiden: Typisch für die erste Gruppe sind blanke Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure; sie zeigen kleine Polarisationskapazität und kleine Phasenverschiebung, die beide von der Wechselstromfrequenz wenig abhängig sind. Bei unpolarisierbaren Elektroden erster und zweiter Art ist die Polarisationskapazität groß und nimmt mit der Frequenz ab, die Phasendifferenz ist konstant $\frac{\pi}{4}$. Platinierte oder durch einen gleichzeitig durchgeschickten Gleichstrom polarisierte Platinelektroden verhalten sich ebenso, ihre Phasendifferenz ist groß, und die Polarisationskapazität von der Schwingungszahl abhängig. Nach der Polarisationstheorie von Warburg[3] sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden; im einen ist die Phasenverschiebung $\psi = \frac{\pi}{4}$, im andern $\operatorname{tg} \psi$ umgekehrt proportional der Wurzel aus der Schwingungs-

1) Jahrb. 4. 80.
2) Ann. d. Phys. (4) 8. 372—387.
3) Jahrb. 6. 180; 8. 287.

zahl. Verf. fand, daß blankes Palladium sich ebenso verhält wie blankes Platin, die Phasendifferenz beträgt 3—5°, und ist wenig abhängig von der Schwingungszahl n, ihr tg also nicht proportional $\frac{1}{\sqrt{n}}$. Silber und Nickel zeigen sehr viel größere ψ-Werte, so daß die Absorption des Wasserstoffs keine Rolle zu spielen scheint. Die Polarisationskapazität pro cm^2 sinkt, wenn man die Elektrode von anhaftenden Gasen durch Glühen in der Luftpumpe befreit. Andererseits ist aber anzunehmen, daß Sättigen mit Wasserstoff sie erhöht. Dies war der Fall, sie stieg von ca. 20 auf ca. 90. Dabei steigt auch ψ (z. B. von 4 auf 6°), dasselbe bewirkt das Ausglühen im Bunsenbrenner, wahrscheinlich wegen Aufnahme des Wasserstoffes. Die Palladiumplatte bekommt dadurch Poren, und somit größere Oberfläche. Man kann durch längeres Ausglühen die Kapazität auf 500 Mikrofarad pro cm^2 bringen. Sättigt man diese Elektroden nun noch mit Wasserstoff, so steigt die Kapazität erheblich, bis auf 1600. Im übrigen verhalten sich aber die H-gesättigten Platten wie blankes Platin, ψ nimmt schwach ab mit der Schwingungsdauer, ebenso die Kapazität,

z. B.:	$n =$ 64	256	1024	
	$C =$ 1580	1520	1330	Mikrofarad/cm^2
	$\psi =$ 11,4	8,5	9,5°.	

Platinierte Platinelektroden verhalten sich wie blanke mit größerer Oberfläche. Zusatz von Bleiacetat zur Platinierungsflüssigkeit verringert die Phasendifferenz, daher das bessere Tonminimum bei Platinelektroden, die mit Lummer-Kurlbaumscher Lösung platiniert sind. Ihre Polarisationskapazität ist nicht größer als bei gewöhnlicher Platinierung. Palladiumelektroden, die mittels einer Bleiacetat enthaltenden Palladiumchloridlösung mit Palladiumschwarz überzogen waren, verhalten sich dagegen anders. Ihre Kapazität ist höher als die der platinierten Platinelektroden (bis fast 200000), ψ ändert sich zwar noch, erreicht aber in einzelnen Fällen fast den Wert $\frac{\pi}{4}$. In solchen Fällen ist auch die Kapazität nahezu proportional $\frac{1}{\sqrt{n}}$, so daß sich solche Elektroden schon viel mehr dem Verhalten unpolarisierbarer Elektroden nähern. Wenn man aber bei dem Überziehen mit Palladiumschwarz das Bleiacetat durch HCl ersetzt, so wird die Kapazität noch erheblich höher, bis 3000000/cm^2, sie ist umgekehrt proportional der Schwingungszahl und ψ nähert sich dem Wert $\frac{\pi}{2}$. Verf. erklärt die Erscheinungen durch Anwesenheit von Wasserstoff in den Elektroden.

Es ist wohl kaum noch zweifelhaft, daß die Polarisation unlöslicher Elektroden, z. B. der Platin-, Palladiumelektroden usw., in nichts anderem besteht, als in einer elektrolytischen Beladung durch Gas, Wasserstoff resp. Sauerstoff; das Potential der polarisierten Elektrode hängt dann von dem Bruchteil der Sättigung ab, bis zu welchem die Elektroden beladen sind. Diese Auffassung ist zurzeit diejenige, die alle Erscheinungen an solchen polarisierten Elektroden am besten erklärt. Einen neuen überzeugenden Beweis dafür, daß diese Erklärung wenigstens bei Palladiumelektroden zutrifft und zugleich einen schlagenden Beweis für die Theorie von Nernst, nach der das Reduktionspotential, das einer Platinelektrode durch ein es bespülendes Reduktionsmittel erteilt wird, ebenfalls durch Beladung des Platins mit Wasserstoff, ebenso wie ein Oxydationspotential des Platins in einem Oxydationsmittel durch Sauerstoffbeladung hervorgerufen wird, haben W. Nernst und A. Lessing in einer Arbeit über die Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- und Palladiumplatten[1] erbracht. Helmholtz hat aus Versuchen von Root geschlossen, daß elektrolytisch entwickelter Wasserstoff durch Platin hindurchdiffundiere, gewöhnlicher gasförmiger aber nicht. Verff. wiederholten die Versuche von Root. Ein reagenzglasförmiges Platingefäß wurde von außen galvanisch polarisiert und dann wurde durch Potentialmessungen gegen eine Kadmiumelektrode die Änderung der Polarisation innerhalb des Röhrchens gemessen. Nach einer von Zermelo angegebenen Theorie, die Verff. entwickeln, kann man die Wasserstoffbeladung, die ein Platinblech nach einer bestimmten Zeit auf der einen Seite annimmt, wenn die andere galvanisch mit Wasserstoff beladen wird und die dem Potential gegen Schwefelsäure proportional ist, berechnen. Die Wände des Gefäßes waren 0,3 mm stark. Es ergab sich auf der Innenseite keine merkbare Polarisation, die nach der Theorie von Zermelo sehr merkbar hätte sein müssen. Benutzt man jedoch Platinfolie (Glasröhre mit der Folie verschlossen), so tritt die Erscheinung sehr deutlich ein. Verff. glauben, daß die Folie Poren hat, durch die die Stromlinien hindurchgehen. — Palladium ergab jedoch das erwünschte Resultat. Die Versuchsanordnung war dieselbe. Folgende Zahlen (Potentiale mit der Einheit $H_2 \rightarrow nH^{\cdot}$-Lösung = 0) geben die Resultate wieder:

1. Platte von 0,2 mm Dicke und von außen kathodisch mit 0,02 Amp. polarisiert:

---

1) Nachr. Göttinger Ges. d. Wiss. Math. phys. Kl. **1902**. 146—159.

Potential vor Beginn . . außen — 0,560, innen — 0,560 Volt,
nach 35 Min. . . . . „ — 0,050, „ — 0,050 „

Nach Stromunterbrechung eine Stunde lang konstant.

2. Platte von 0,6 mm kathodisch mit 0,05 Amp. polarisiert:

Potential vor Beginn . . außen — 0,710, innen — 0,710 Volt,
nach 26 Min. . . . . „ — „ — 0,168 „
nach 30stündiger Unterbrechung . . . . . „ — 0,262, „ — 0,126 „

Außen Eisenchloridlösung zugefügt. Das Innenpotential stieg in 100 Std. von — 0,126 bis — 0,393 Volt.

3. Platte von 1,0 mm kathodisch mit 0,07 Amp. polarisiert:

Potential vor Beginn . . außen — 0,72, innen — 0,72 Volt,
nach 64 Min. . . . . „ — „ — 0,116 „
nach 24 Std. Stromunterunterbrechung . . . „ — „ — 0,079 „
von außen anodisch polarisiert nach 90 Min., „ — 0,092 „

Aus den Zeiten kann man entnehmen, daß die Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium annähernd den Diffusionsgesetzen gehorcht. Genauere Messungen sollen darüber gemacht werden. Anodische Polarisation wandert aber nicht durch Palladium, nur insofern, als auf der betreffenden Seite Wasserstoff verzehrt wird und der Wasserstoff im Innern des Metalls dorthin wandert.

4. Nun wurde Wasserstoff an das Palladiumrohr geleitet:

Potential vor Beginn . . außen — 0,719, innen — 0,710 Volt,
nach 3 Min. . . . . „ — 0,150, „ — „
nach 10 Min. . . . . „ — „ — 0,300 „

5. Die Platte von 0,2 mm Dicke wurde außen mit $K_4Co(CN)_6$ behandelt:

Potential vorher . . . außen — 0,800, innen — 0,802 Volt,
nach Einwirkung von 12 bis 15 Min. . . . . „ — 0,315, „ — 0,689 „
nach Einwirkung v. 20 Std. „ — 0,456, „ — 0,555 „

6. Palladiumröhre mit K_4CoCN_6 behandelt:

Potential vor Beginn . . außen — 0,772, innen — 0,772 Volt,
nach 15′ Einwirkung von K_4CoCN_6 . . . . . „ — 0,3, „ — 0,614 „
$KMnO_4$ macht es rückgängig nach 30 Min. . „ — 1,495, „ — 0,748 „
K_4CoCN_6 wieder zugesetzt nach 15 Min. . . . „ — 0,35, „ — 0,628 „

7. Sauerstoff wandert aber nicht durch die Platte, also auch keine Sauerstoffpolarisation: . . . .

Platte von 0,6 mm hatte . außen — 0,77, innen — 0,77 Volt,
24 Std. mit $KMnO_4$ behandelt „ — 1,560, „ — 0,77 „

Diese Versuche lehren, daß im Sinne der Theorie von Nernst die durch Reduktionsmittel erzeugten Potentiale sich bezüglich der Diffusionsfähigkeit wie direkt durch Wasserstoff hervorgerufene Potentiale verhalten. Dies läßt sich nur so deuten, daß die Reduktionsmittel das Palladium durch Abgabe von Wasserstoff polarisieren.

Betreffs der Diffusion von Wasserstoff durch Platin kommt A. Winkelmann[1] in einer im übrigen rein physikalischen Untersuchung zu folgendem für die Elektrochemie wichtigen Resultat: Die Diffusion des Wasserstoffs durch glühendes Platin geht nicht proportional dem jeweiligen Druck des Gases vor sich. Diese Diffusion ist höchst wahrscheinlich von einer Dissoziation der Wasserstoffmoleküle begleitet; nur die Atome, nicht auch die Moleküle des Wasserstoffs treten durch das Platin hindurch.

A. Franchetti bestimmte in einer Untersuchung Polarisationskapazität und Energieverlust bei einigen Voltametern bei Wechselströmen[2] in Ketten von Blei- oder Eisenelektroden in Sodalösung oder Nickelelektroden in Na_2CO_3, $NiSO_4$, KOH und NaOH die Elektrodenkapazität C, die Phasenverschiebung ψ des Stromes gegen die Potentialdifferenz an den Elektroden und den damit zusammenhängenden anomalen Widerstand W (d. h. Überschuß des scheinbaren Widerstands über den des Elektrolyten w). Bleiplatten: C 530—290 Mikrofarad, $\psi = 48—58^0$, $W =$ ca. 3 w. Eisenplatte $W = w$. Nickelelektrode: W etwa 2,5—11 mal so groß als w; C steigt mit wachsender Stromstärke von 260—1000 Mikrofarad/cm², ψ sinkt von 80 auf 60⁰.

Über zwei Arbeiten von A. Brochet und C. L. Barillet über bipolare Elektroden[3] werden wir im nächsten Jahrgange berichten, weil dieselben 1903 ergänzt und fortgesetzt worden sind.

Zersetzungsspannungen. — Sehr interessante und unerwartete Resultate hat Franz Plzák[4] in einer Arbeit über die anodischen Zersetzungspunkte wässeriger Natronlauge bekommen. Bose hat zwei Zersetzungspunkte gefunden (gemessen gegen Wasserstoff-

1) Ann. d. Phys. (4) 8. 388—404.
2) Revista tecnica 1901. Separ. vom Verf.
3) Compt. rend. 135. 854—857; 1049—1051.
4) Zeitschr. f. anorg Chem. 32. 385—403.

elektroden in derselben Lösung), bei 1,08 und bei 1,67 Volt, und diese werden gewöhnlich der Entladung der O''- resp. der OH'-Ionen zugeschrieben. Verf. wollte die Versuche wiederholen, doch gelang es ihm zunächst nicht. Als Ursache fand er, daß eine mit der Lummer-Kurlbaumschen Lösung platinierte Platinelektrode in normaler Natronlauge 0,61—0,62 (in Schwefelsäure 0,22) Volt gegen eine unplatinierte, aber sonst gleich vorbehandelte Platinelektrode besitzt. Diese Erscheinung fand sich stets wieder, und die Potentialdifferenz blieb wochenlang konstant auf ca. 0,62 Volt. Verf. hat nicht untersucht, wie sich das Element bei Stromentnahme verhält. Die Erscheinung soll im Züricher Laboratorium weiter beobachtet werden. Darnach muß man bei der anodischen Zersetzungsspannungsmessung verschiedene Werte erhalten, je nachdem man mit blanken oder platinierten Elektroden arbeitet. Verf. erhielt folgende Zahlen.

Kathode	Anode	Zersetzungspunkte	
blank	blank ohne H_2-Bespülung	1 bei 1,08	1,08
„	„ mit „	1 „ 1,08	1,08
platiniert	„ ohne „	1 „ 1,68	1,06
„	„ mit „	1 „ 1,67	1,05
„	platiniert ohne „	2 „ 1,075, 1,53	1,07 u. 1,53
„	„ mit „	2 „ 1,08, 1,53	1,08 u. 1,53
blank	„ ohne „	2 „ 0,4, 0,87	1,02 u. 1,49
„	„ mit „	2 „ 0,4, 0,9	1,02 u. 1,52

Man erhält also nur einen Knickpunkt, wenn die Anode, die aus einer Platinspitze bestand, blank ist, zwei, wenn sie platiniert ist. Ferner liegen die Zersetzungspunkte stets um etwa 0,62 Volt, d. h. dem Wert der oben beschriebenen Kette Pt_{platin} | NaOH | Pt_{glatt}, höher, wenn das Kathodenblech, demgegenüber die Anodenspitze stand, platiniert war. In der letzten Reihe sind die Werte verzeichnet, die sich ergeben, wenn man den Einfluß dieses Elementes von 0,6 Volt in Anrechnung bringt. Es scheint demnach, als wenn die beiden wahren Zersetzungspunkte 1,08 für O'' und 1,53 für OH' sind. So interessant diese Ergebnisse sind, so sind Versuche mit anderen Elektrolyten und Versuchsanordnungen abzuwarten, ehe man sich der Schlußfolgerung des Verf. anschließen kann. Sie scheinen aber durch folgende Arbeit vielleicht eine Bestätigung zu finden.

Der Einfluß der Platinierung auf die Chloridelektrolyse ist, wie in der S. 277ff. besprochenen Arbeit wiederholt betont, ein sehr großer, auch hängt dieser Einfluß von der Art der Platinierung ab. F. Förster

und E. Müller haben deshalb in einer Arbeit Zur Kenntnis der Elektrolyse, zumal der Alkalichloride, an platinierten Elektroden[1] zu ihren Untersuchungen mit der Lummer-Kurlbaumschen Lösung platinierte Elektroden benutzt. Lorenz und Wehrlin[2] haben gefunden, daß man bei Anwendung platinierter Anoden mit um 0,5 Volt niedrigerer Spannung arbeiten kann, als bei glatten Elektroden, und daß an der platinierten Elektrode kein Sauerstoffgas und Chlorat entstand. Verff. bestätigen den Befund in bezug auf die Spannung, nicht aber in bezug auf die Vorgänge. Die Versuche zeigen, daß die Chloratbildung in etwa der gleichen Stromausbeute an platinierter wie an glatter Elektrode erfolgt; von Einfluß ist die Platinierung der Anode nur auf die Vorgänge, die der Chloratbildung vorausgehen. Die Sauerstoffentwicklung nimmt in der ersten Zeit der Elektrolyse etwas mehr Stromarbeit in Beschlag, wenn die Anode glatt ist, und die Hypochloritkonzentration steigt nicht so hoch, bevor die Chloratbildung erfolgt, als wenn man mit platinierter Anode arbeitet. Die chemische (katalytische) Wirkung von Platinmohr auf die Hypochlorite kann nicht zur Erklärung herangezogen werden, denn sie ist nicht groß genug, um einen merkbaren Einfluß auf die Vorgänge zu haben.

Verff. stellten in verschiedenen Elektrolyten die Größe der Spannungserniedrigung durch Platinierung fest. Als Kathode wurde stets platiniertes Platin benutzt, weil das Potential der glatten Elektroden sich im Laufe der Elektrolyse ändert, wahrscheinlich durch Auflockungserscheinungen. Bei einer Chlorkaliumelektrolyse ergab sich folgendes Bild. p ist die Polarisations-EMK, die kurz nach der Stromunterbrechung gemessen wurde, EMK Klemmenspannung während der Elektrolyse, t die Zeit nach Stromschluß.

0,067 Amp./qcm Anodenstromdichte.

Platinierte Anode			Glatte Anode		
t	EMK	p	t	EMK	p
1/4 Min.	2,70	—	1/2 Min.	2,90	
75 „	2,86	2,22	60 Min.	3,54	
29 1/2 Std.	3,00	2,22	29 Std.	3,96	2,20
1/2 Min. Stromumkehrung			kurze Stromunterbrechung		
2 1/2 Min.	2,86	—	sofort	3,4	
60 Min.	2,99		5 Min.	3,72	2,20
Nachplatinierung			Anode ausgeglüht, neuer Elektrolyt		

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 515—540.

2) Jahrb. 7. 253.

Platinierte Anode			Glatte Anode		
t	EMK	p	t	EMK	p
2 1/2 Min.	2,75	—	sofort	2,80	
22 Min.	2,97	2,22	10 Min.	3,13	2,22
		Stromdichte 0,017 Amp/qcm			
1/2 Min.	2,40	2,00	1 Min.	2,72	2,10
8 Std.	2,40	—	8 Std.	3,14	
21 Std.	2,42	2,00	22 Std.	3,17	

Bei niederer Stromdichte bleibt also das Potential an der platinierten Anode konstant, bei höherer nicht mehr. Hier nimmt das Potential nach kurzer Stromunterbrechung den ursprünglichen Wert wieder an. An glatten Anoden ist bei Beginn die Spannung so groß, wie an platinierten Elektroden, die Spannung steigt aber stets zuerst schnell, dann langsamer. Benutzt man eine schon gebrauchte Elektrode unausgeglüht, so ist die Badspannung sofort höher. Unmittelbar nach Stromunterbrechung herrscht aber an beiden Platten derselbe Zustand, denn p ist gleich, ob man platinierte oder glatte Elektroden nimmt.

Nun wurden ähnliche Versuche mit NaOH, H_2SO_4 und alkalischer Jodkaliumlösungen gemacht. Die Spannung steigt stets zuerst schnell, dann langsamer, aber immer liegt sie bei glatten Anoden einige Zehntel Volt höher als an platinierten.

Diese Spannungsdifferenz ist ihrem Betrage nach nicht konstant. Im folgenden sind einige Werte derselben zusammengestellt. Nach ungefähr gleichem Stromverbrauch betrug der Unterschied:

	bei der Stromdichte 0,067 Amp/qcm			
nach	8 Amp.-Std.	für Schwefelsäure	0,46	Volt,
„	8 „	„ Natronlauge	0,755	„
„	10 „	„ Chlornatriumlösung	0,82	„
	bei der Stromdichte 0,017 Amp/qcm			
nach	11 Amp.-Std.	für Schwefelsäure	0,308	Volt,
„	10 „	„ Natronlauge	0,665	„
„	11 „	„ Chlornatriumlösung	0,75	„

Die Spannungsdifferenz zwischen glatter und platinierter Anode ist also bei den einzelnen Elektrolyten verschieden und hängt, bald mehr, bald weniger, von der Stromdichte ab. Sie bleibt ferner bei zwei parallelen Versuchen bei Schwefelsäure zu verschiedenen Zeitabschnitten einigermaßen konstant, bei Natronlauge und Chlornatriumlösung aber änderte sie sich erheblich mit der Zeit. So betrug der Unterschied

der Anodenpotentiale für doppelt normale Natronlauge bei zwei Versuchen

nach 1	20	60	240 Min.	11 Std.
0,72	0,92	0,86	0,76	0,67

Schließt man Gasentwicklung an der Anode aus, elektrolysiert z. B. eine normale Lösung von KJ und KOH, die an der Anode quantitativ Jodat gibt, so verschwindet die Differenz bis auf einen sehr kleinen Betrag (einige hundertstel Volt). Die Anode bedeckt sich mit Jodkriställchen, d. h. es entsteht die Kette



$$H_2 \mid KOH - KJ \mid J_2,$$

deren EMK 1,36 Volt zu sein scheint, denn so groß ist die Spannung p nach Stromöffnung. Da das Potential $J_2 \mid KJ = 0{,}52$ Volt ist, so berechnet sich für diese Kette 1,32 Volt. Wählt man die KJ-Lösung dagegen so verdünnt, daß an der Anode Sauerstoff entsteht, so findet man wieder den Unterschied zwischen platinierter und glatter Elektrode. Dieser Spannungsunterschied tritt also nur auf, wenn an einer Elektrode Gasentwicklung stattfindet. Eine Erklärung läßt sich noch nicht geben. Vielleicht bildet sich eine dünne Gasdecke um die Elektrode, die einen Übergangswiderstand bildet, vielleicht auch kann der Sauerstoff in einer platinierten Elektrode keine so stark übersättigte Lösung bilden als in glatter.

Aus den Spannungsverhältnissen lassen sich nun auch die verschiedenen Erscheinungen bei der Alkalichloridelektrolyse bei platinierten und glatten Elektroden vollständig befriedigend erklären. Verff. besprechen kurz die Theorie der Alkalichloridelektrolyse in dieser Beziehung.

In der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion meint Haber, daß vielleicht Adsorptionserscheinungen zwischen den abgeladenen Stoffen und den Elektroden die Erscheinung der verschiedenen Spannung hervorrufen. Coehn glaubt, daß hochoxydierte Stoffe entstehen, die an platinierten Elektroden schnell zerfallen, an glatten aber beständig sind, und denselben das hohe Oxydationspotential erteilen. Förster wendet ein, daß dies sicher nicht den ganzen Vorgang erklären kann, weil z. B. das Oxydationspotential des Hypochlorits die bei der Chlorentladung auftretenden Verschiedenheiten bei weitem nicht erreicht. Müller teilt mit, daß das Potential der unterchlorigen Säure höchstens 0,1 Volt höher liegt als das des Chlors, außerdem zersetzt sich Hypochlorit an platinierten Elektroden äußerst langsam.

Die von Caspari gefundenen „Überspannungswerte" der Wasserstoffentladung an verschiedenen Metallen als Kathode sind insofern

Grenzwerte, als sie bei den kleinsten Stromdichten gefunden sind.[1] Für die elektrochemische Reduktion von organischen Körpern ist es aber wichtig zu wissen, wie hohe Polarisationen bei größeren Stromdichten zu erreichen sind, ohne daß Wasserstoff als Gas entweicht. Für die Bestimmung dieser Überspannung bei hohen Stromdichten beschreibt J. Tafel in einem Vortrag über Kathodische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure[2] eine Methode. Er elektrolysiert eine Zelle, bestehend aus Platintigel als Anode und einem in seiner Form und Stellung genau fixierten platinierten Platinkörper als Kathode mit der Stromdichte, bei der er die Überspannung kennen lernen will; die Spannung wird gemessen und mit derjenigen Spannung verglichen, die z. B. bei Anwendung einer Bleikathode für dieselbe Stromstärke nötig ist, wenn die Bleikathode in Größe, Form und Stellung genau der Platinkathode nachgeahmt wird. Das Mehr an Spannung ist die Überspannung von Blei bei der herrschenden Stromdichte. Der Kontrolle halber wiederholt man den Versuch mit der Platinkathode, wobei man dieselbe Spannung wieder bekommen muß, wie vor dem Bleiversuch. Verf. beschreibt den Verlauf des Versuches bei der Reduktion des Coffeïns.

Jean Billitzer hat in einer Arbeit Fähigkeit des Kohlenstoffes, Ionen zu bilden, versucht, die Zersetzungsspannung des Acetylens zu bestimmen.[3] Er fand für die Acetylide Ag_2C_2, CuC_2 sowie für Lösungen von NH_3 und $NaOH$, durch die Acetylen geleitet war, als gemeinsamen anodischen Zersetzungspunkt 0,75 Volt für $H_2 \rightarrow nH^{\cdot}$-Lösung $= 0$. Ferner bekam er den bekannten Knick bei 1,1 Volt, der der Entladung der O''-Ionen zuzuschreiben ist. Verf. glaubt, daß bei 0,75 Volt $C\equiv C''$-Ionen entladen werden. Einen weiteren Knick bei 1,26 Volt schreibt er der depolarisierenden Wirkung des C_2H_2 auf die OH'-Entladung zu. Die Entladungsspannung bei 0,75 Volt hat einen Temperaturkoeffizienten, aus dem sich nach der bekannten Helmholtzschen Gleichung die Bildungswärme des Acetylens zu —49,5 cal berechnet; kalorimetrisch wurde —53,2 cal gefunden. Eine wochenlange Elektrolyse von einer Ag_2C_2-Suspension in Wasser zwischen Platinelektroden mit 0,0001 Amp. ergab Silberkristalle auf der Kathode und einen leichten dunklen Überzug auf die Anode, der gegen Salmiak und verdünnte Säuren unempfindlich war, in der Flamme aber ohne Rückstand verbrannte, also Kohle (oder eine Kohlenstoffverbindung) zu sein scheint. Der anodische Kohlennieder-

1) Jahrb. **6**. 186.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 604.

3) Monatsh. f. Chem. **23**. 302—511; Centralbl. **1902**. II. 503.

schlag läßt sich noch besser erhalten, wenn man eine Acetylenlösung in KOH elektrolysiert, deren Acetylengehalt durch Einleiten fortwährend erneuert wird. Damit wäre dann der Nachweis erbracht, daß der Kohlenstoff als Anion auftreten kann. Es dürfte zunächst wichtig sein, die Zusammensetzung des Niederschlages zu analysieren.

Elektrolyse; Allgemeines.

E. Bose bespricht in einer Arbeit Das Faradaysche Gesetz und sein Gültigkeitsbereich[1] die unsern Lesern geläufige absolute Gültigkeit des Gesetzes und die Zurückführung von Abweichungen auf Nebenreaktionen.

Über eine Arbeit von W. Nernst und E. H. Riesenfeld[2] Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel haben wir bereits nach anderen Quellen berichtet.[3]

Joseph W. Richards berechnet in einem Vortrag über Elektrolytische Sekundärreaktionen[4] zunächst die Spannung, die für eine Elektrolyse aufzuwenden ist, aus dem Widerstand und der Wärmetönung der durch die Elektrolyse hervorgerufenen Reaktion, ohne auf den Unterschied zwischen freier und Gesamtenergie Rücksicht zu nehmen. Primäre Reaktionen nennt er nur solche Vorgänge, bei denen das Ion völlig unverändert auf der Elektrode niedergeschlagen oder sonst neutralisiert wird, wie z. B. das $Hg^{\cdot}$-Ion bei der Elektrolyse bei hohen Temperaturen sich in Hg-Dampf verwandelt, ohne sich zu polymerisieren, Zinkjodid bei hohen Temperaturen Zn-Dampf und J-Dampf gibt. Abgesehen von solchen seltenen Fällen sind nach Ansicht des Verfassers alle Elektrodenvorgänge sekundär zu nennen. Primär ist der Vorgang bei der Elektrolyse des NaCl über 1200°, denn da entsteht einatomiger Na-Dampf und einatomiger Chlordampf; unter 1200° ist der Vorgang z. T. sekundär, denn da polymerisiert sich das Chlor zu Cl_2. Da die Polymerisation Arbeit zu liefern imstande sei, brauche man auch bei niederen Temperaturen geringere Zersetzungsspannung. Verf. berechnet die Spannungserniedrigung aus der Wärmetönung, vergißt aber bei der Berechnung, daß nicht alles Chlor ein- resp. zweiatomig ist, sondern daß sich ein Gleichgewicht einstellt. Für den Zerfall der Ionen, z. B. $SO_4 = SO_3 + O$ schlägt er den Namen Perduktion als Gegensatz zu Reduktion vor, ein Wort, das man vielleicht durch „Ansäuern" übersetzen könnte.

1) Chem-Ztg. **26**. 47—48. 66—68.
2) Ann. d. Phys. (4) **8**. 600—608.
3) Jahrb. 8. 295.
4) Elektroch. Zeitschr. **9**. 117—122, 144—149; Journ. of Frankl. Inst. Sept.

Dieser Zerfall, sowie Reaktion der Ionen auf die Elektrode (Metallauflösung) und Reaktion auf den Elektrolyten sind weitere Fälle, die Verf. zu den sekundären Prozessen rechnet. Verf. gibt Beispiele für diese Fälle, und berechnet für dieselben die nötige Spannung aus den Wärmetönungen.

Joseph W. Richards bespricht ferner in einem Vortrag über Elektrolyse durch Wechselstrom[1] Beispiele, wo die durch einen Stromstoß des Wechselstroms entstandenen Produkte sich entweder durch ihre Unlöslichkeit im Elektrolyten und durch Abfallen von der Elektrode oder durch Reaktion mit dem Lösungsmittel dem nächsten Stromstoß entziehen, also nicht wieder zurückgebildet werden. Aus einer Lösung von Silberchlorid in Natriumthiosulfat fällt durch Wechselstrom Silbersulfid aus. Verf. meint, daß das Thiosulfatradikal S_2O_3 aufgespalten wird in $S + SO_3$, ersteres an das Silber geht und letzeres zu Schwefelsäure umgewandelt wird. Bekannt ist die Bildung von Bleiweiß, wenn man eine Lösung von Soda und Natriumchlorat zwischen Bleielektroden mit Wechselstrom behandelt, (vgl. S. 355), ferner das Beispiel, daß Kadmiumelektroden unter Umständen in Natriumhyposulfitlösungen Kadmiumsulfid bilden. (Vgl. darüber jedoch Le Blanc[2]) — In der Diskussion bemerkt Richards, daß man bei Bleielektroden in Karbonat bei zu hoher Stromdichte Bleisuperoxyd bekommt. Mac Johnson macht mit Recht darauf aufmerksam, daß für die Bildung solcher Wechselstromerzeugnisse die Wechselzahl einen erheblichen Einfluß haben wird, was Richards bestätigt. Je höher die Wechselzahl, desto geringer die Ausbeute.[2]

Elektrolyse; Veränderung der Elektroden.

Kathodenänderung; Eisen. — A. Skrabal[3] beschreibt die Darstellung von reinem Eisen. Elektrolytisch aus Ammoniumferrooxalatlösung gefälltes Eisen, welches bekanntlich meistens Kohlenstoff, nach Verf. auch Wasserstoff enthält, wird in einer schwach sauren oder neutralen Lösung von Ferrosulfat oder Mohrschem Doppelsalz als Anode benutzt, während die Kathode ein Platinblech ist, und dies Eisenvoltameter wird mit sehr schwachen Strömen elektrolysiert. Das erhaltene Eisen war kristallinisch, rein, weiß, löste sich in warmer, verdünnter H_2SO_4 vollständig, aber langsam, unter Entwicklung von vollkommen geruchlosem Wasserstoff.

---

1) Transact. Amer. Elektroch. Soc. **1.** 220—228.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **9.** 636 (1903).
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35.** 3404—3405.

Silber. — A. Leduc hat die Elektrolyse von Silbernitrat[1] sowohl in bezug auf den Silberniederschlag wie auf die Vorgänge im Elektrolyten untersucht. Ob Silbernitratlösung bei der Elektrolyse an Säuretiter zu- oder abnimmt, hängt von den Versuchsbedingungen ab. An der Platinanode entsteht bekanntlich leicht das Silberoxynitrat. An der Kathode entsteht, vorzüglich bei hohen Stromdichten, oft NH_4NO_3 neben dem Silber. Die lösliche Silberanode wird bei hohen Stromdichten nicht quantitativ aufgelöst, sondern es entwickelt sich nebenher Sauerstoff, wodurch die Lösung saurer wird. Wenn dagegen die Bildung des NH_4NO_3 die Sauerstoffentwicklung übertrifft, so nimmt der Säuretiter ab. Welcher dieser beiden Fälle eintritt, hängt von der Stromdichte und der ursprünglichen Säurekonzentration ab.

An die chemische Auflösung des Silberniederschlags durch den Elektrolyten in Gegenwart von Sauerstoff, worauf Schuster und Crossley sowie Myers den durch Fernhaltung des Sauerstoffs entstehenden Unterschied an abgeschiedenem Silber zurückführen, glaubt Verf. nicht. Er hat einen gewogenen Silberniderschlag 19 Stunden lang mit einer schwachsauren Voltameterflüssigkeit digeriert, ohne daß der Niederschlag an Gewicht verlor. Die Polarisations-EMK des Silbervoltameters bestimmte Verf. zu 0,03 Volt. Dieser Wert ist wohl zweifellos sehr von den Versuchsbedingungen abhängig.

In einer späteren Arbeit Über das elektrochemische Äquivalent des Silbers[2] erklärt Verf. zunächst, daß die Abweichungen, die die meisten Autoren im Silbervoltameter gefunden haben, Wägefehler sind, da sie mit zu kleinen Mengen gearbeitet hätten. So habe Kahle[3] sicher beim Auswaschen Silberflitterchen verloren, was ihn zu der Annahme geführt habe, daß beim Auswaschen mit heißem Wasser Silber gelöst werde. Verf. glaubt, daß alle zu klein gefundenen Werte auf Stromverluste durch kathodische Bildung von NH_4NO_3 zurückzuführen sei, die stets eintreten, wenn das Bad sauer sei. Hinzufügen von Ag_2O, das Patterson und Guthe[4] vorgeschlagen haben, sei wohl günstig bei geringen Niederschlägen, das Ag_2O werde aber zu schnell erschöpft. Verf. machte seine Versuche mit Niederschlägen von etwa 30 g. Er gibt zahlenmäßige Belege für seine Anschauung. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 40° fand er, daß ein neutrales oder saures Bad mit einer Stromdichte von 0,009 Amp/cm²

1) Compt. rend. **135**. 23—25.
2) Ib. **135**. 237—240.
3) Jahrb. **5**. 180.
4) Ib. **5**. 27.

pro Grad Temperaturerhöhung einen um 3—4 Millionstel leichteren Niederschlag gibt. Wählt man kleinere Anoden, so kann der Verlust 8—9 Millionstel betragen. Die Beobachtung steht im Gegensatz zu der von Rayleigh, der Zunahme des Niederschlags bei Temperaturerhöhung fand. Bei der Anodenstromdichte 0,005 und Kathodenstromdichte 0,0003 bis 0,001 wird der Niederschlag nicht zu leicht, bei einer Anodendichte von 0,02 wird er in neutralem Bade $^1/_{10000}$, in saurem $^3/_{10000}$ zu leicht. Ein an $AgNO_3$ normales und an HNO_3 0,01 normales Bad gab $^{23}/_{100000}$ weniger als ein gleiches ohne Säure. Daher kommt der Unterschied zwischen den Messungen von Kahle und denjenigen von Patterson und Guthe. Der Einfluß der $AgNO_3$-Konzentration ist groß. Ein Voltameter mit 0,2 normalem $AgNO_3$ gab einen um $^2/_{10000}$ kleineren Niederschlag als ein anderes mit normaler $AgNO_3$-Lösung. Verf. glaubt, daß, wenn man die Bildung von Säuren vermeidet, am sichersten durch kleine Anodenstromdichte, daß man dann auf $^1/_{10000}$ genaue Werte leicht bekommt.

In einer dritten Arbeit Elektrolyse von Salzgemischen[1] bespricht A. Leduc den Einfluß der Verunreinigungen. Er konstatiert die bekannte Tatsache, daß Anwesenheit unedlerer Metalle nicht schaden, Anwesenheit edlerer Metalle schaden könnten, es aber nicht tun, weil sie gewöhnlich nur in sehr kleinen Mengen vorhanden sind, ein fast ebensogroßes Äquivalentgewicht haben wie Silber und außerdem schon nach der ersten Elektrolyse verschwunden sind. — Bei allen diesen Versuchen wäre es ganz interessant zu erfahren, welches Äquivalentgewicht Leduc nun eigentlich für das Silber gefunden hat.

Kupfer. — In einer eingehenden Arbeit über die Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden[2] betrachtet Jacob Egli zunächst das Verhalten des Schwefelkupfers als Anode. Benutzt man Schwefelsäure als Elektrolyt, so geschieht die Auslaugung des Kupfersulfids in zwei Phasen; in der ersten Zeit der Versuche bildet sich Cuprisulfid, welches dann im weiteren Verlaufe der Reaktion zu Schwefel oxydiert wird. Der Schwefel läßt sich bei den in der Praxis verwendbaren Stromdichten nicht zu Schwefelsäure oxydieren und bildet einen Übergangswiderstand. In Natronlauge als Elektrolyt verläuft die Reaktion umgekehrt. Der Schwefel wird extrahiert und bildet Schwefelsäure, Metallhydroxyd bleibt zurück (vgl. Bernfeld[3]). In Salzsäure dagegen löst sich das Sulfid quanti-

1) Compt. rend. **135**. 395—396.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**. 18—84.
3) Jahrb. **5**. 120.

tativ auf, es bildet sich Schwefelsäure und Kupferchlorid und -chlorür. Daß trotz steter Anwesenheit von Chlor sich neben dem Chlorid auch Chlorür bildet, geht daraus hervor, daß die Stromausbeute an Kupfersalz oft bis 150 % der Angabe des Kupfervoltameters ausmacht. Die Analyse ergab denn auch, daß in einem Falle das in Lösung befindliche Kupfer etwa zur Hälfte als Kuprosalz zugegen war. Die Chlorürbildung erfolgt stets, sowohl bei 3 wie bei 90 Amp/qdm Stromdichte wie auch in Säure von 0,1—10 normal. Benutzt man Kupfersulfür als Kathode in Natronlauge, so bildet sich Alkalisulfid, und Metall bleibt zurück. In saurer Lösung entsteht Schwefelwasserstoff, Metall bleibt zurück.

Über die Abscheidung des Kupfers aus Kupferchloridlösung fand Verf. folgendes. Da Kupferchlorid ein sehr gutes Lösungsmittel für Kupfer ist, so erhält man, wenn man durch zu starkes Rühren die Chloridlösung an der Kathode immer wieder erneuert, zu geringe Niederschläge. Andererseits, wenn man gar nicht rührt, verarmt das Kupfersalz an der Kathode, und man bekommt Wasserstoff dabei; stets fällt Chlorür mit aus. Man erhält infolgedessen bei schwacher Rührung die beste Ausbeute:

Tourenzahl des Rührers	0	100	325	625	900
Stromausbeute	16,2	46,1	5,6	—24,2	—58,6 %.

Man sieht aus diesen Zahlen, deren Absolutwert natürlich von den Versuchsbedingungen abhängig ist, daß zu starke Rührung sogar eine kathodische Auflösung statt der Abscheidung hervorrufen kann. Verf. ließ deshalb bei den weiteren Versuchen die Flüssigkeit nur langsam zirkulieren. Zusatz von Salzsäure wirkt erniedrigend auf die Ausbeute, bei höheren Salzsäurekonzentrationen steigt sie jedoch wieder etwas. Ähnlich verhält sich Kochsalzzusatz, doch erniedrigt er lange nicht so stark wie HCl. Beide wirken günstig auf die Reinheit des Kupfers, NaCl verhindert die Chlorürabscheidung unter günstigen Umständen ganz, weil das Chlorür sich leichter im Kochsalz löst. Chlorür tritt sehr leicht auf, wenn man die Kupferchloridkonzentration zu hoch wählt; zu kleine Konzentration veranlaßt aber leicht Schwammbildung. Bei 0,42 Amp. und 30° ergab sich aus einem Elektrolyten, enthaltend 0,5 Mol NaCl, 0,1 Mol HCl und 0,05, 0,5, 1,0 Mol/Liter $CuCl_2$ ein Metall, welches je nach der Konzentration des $CuCl_2$ 87 (Schwamm), 53 und 0 % metallisches Kupfer enthielt, der Rest war Kupferchlorür. Tiefe Temperatur begünstigt die Schwammbildung, hohe verringert die Stromausbeute und die Reinheit des Kupfers. Da die Löslichkeit des Kupfers im Chlorid von der Stromdichte unabhängig sein muß, ist hohe Stromdichte günstig für

die Stromausbeute. Bei zu hohen Stromdichten jedoch fällt gleichzeitig Wasserstoff.

Ein Elektrolyt mit 0,1 Mol HCl, 0,1 Mol $CuCl_2$ und 0,4 Mol NaCl ergab bei einer Stromstärke von 0,12 Amp. pro 15 cm^2 Kathodenfläche und 1—2 Liter Laugenzirkulation pro 24 Std. einen Kupferniederschlag von 90 % Stromausbeute und 99,9 % Reinheit. 99,98prozentiges Kupfer erhielt Verf. mit noch kleinerer Stromdichte, aber dann in schlechterer Ausbeute (52 %).

Alkalimetalle. — Über die Vorgänge bei der Elektrolyse von geschmolzenen Ätzalkalien, die bekanntlich zur Darstellung des Na nach dem Verfahren von Castner dient, sind die Angaben sehr verschieden, z. B. ob neben dem Natrium Wasserstoff entladen wird, oder ob derselbe durch die Einwirkung des Na auf das anodisch entstandene Wasser entsteht, wie die Erscheinungen sich durch Temperaturänderung gestalten usw. Deshalb haben M. Le Blanc und J. Brode neue Versuche zur endgültigen Klärung gemacht (Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali[1]).

Natriumhydroxyd. Zersetzungsspannungsmessungen zwischen 320 und 340° wurden mit Nickelelektroden gemacht, die weder als Kathode noch Anode erheblich angegriffen werden. Die Zersetzungskurven wurden erst nach der Le Blancschen Methode aufgenommen, die die Gesamtpolarisation gibt, dann nach einer anderen Methode, die die Polarisation an den einzelnen Elektroden erkennen läßt. Fig. 50 gibt das Resultat dreier Versuche mit verschiedenem Wassergehalt; die ersten drei Versuche stimmten mit der Kurve IV.

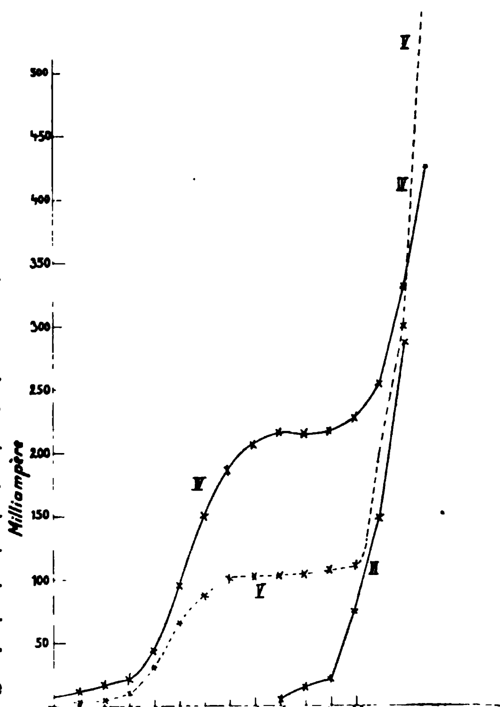


Fig. 50.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 697—707, 717—729.

Kurve IV zeigt den Verlauf bei gewöhnlichem Ätznatron. Bei 1,3 Volt entlädt sich an der Kathode Wasserstoff, bei wachsender Stromstärke nimmt der Wassergehalt ab, die Schmelze verarmt an Wasserstoffionen, und die Kurve wird deshalb horizontal, um bei 2,2 Volt, wo die Natriumionen sich entladen, wieder stark anzusteigen. Kurve V ist diejenige von NaOH, das vorher erhitzt war. Hier tritt die Verarmung an H˙-Ionen früher auf, sonst gleicht sie der Kurve IV. VI ist gewonnen, indem die Anodenseite durch ein Drahtnetz von der Kathodenseite getrennt wurde und in letztere Natrium eingeführt wurde. Dadurch wurde das Wasser in der Schmelze ausgetrieben, und der Wasserstoffknick bei 1,3 Volt verschwand. Wenn man die Kurve bei einer Temperatur aufnimmt, bei der die Schmelze dickflüssig wird, so erhält man ebenfalls Kurve VI, dort besorgt das sich abscheidende Na das Verschwinden des Wassers, welches nicht schnell genug nachdiffundieren kann. Kommt Na an die Anode, so findet natürlich vollständige Depolarisation statt.

Um die Polarisation an jeder Elektrode für sich kennen zu lernen, wurde der vorige Versuch wiederholt, aber nach jeder Spannungssteigerung die EMK von Anode und Kathode gegen eine Hilfselektrode gemessen, als welche der Nickeltiegel diente, in welchem sich die Schmelze befand. Die Versuche von Sacher[1] sind nach der Nernstschen Methode gemacht, doch glauben Verff. nicht, daß sie richtig sind, weil an den großen unpolarisierbaren Vergleichselektroden der Vorgang kein definierter gewesen sei, Sacher also nicht hat wissen können, gegen welchen Vorgang er das Potential der beiden Elektroden gemessen hat. Verff. fanden die Summe der Potentialdifferenzen zwischen Elektroden und Hilfselektrode gleich der Gesamtpolarisation, so daß der Widerstand der Schmelze keinen starken Potentialabfall hervorbringt. Der erste Versuch ergab, daß die Anode gegen die Hilfselektrode eine sehr geringe Spannung hatte, die Kathode dagegen eine fast ebensogroße Spannung wie diejenige, mit welcher elektrolysiert wurde. Die Knickpunkte fanden sich wieder bei 1,3 und 2,3

EMK Kathode gegen Anode	EMK Tiegel gegen Kathode	EMK Tiegel gegen Anode	Summe
1,3	1,29	0,05	1,34
2,3	2,18	0,17	2,35.

Nimmt man eine große Kathode gegen eine kleine Anode, so findet man ebenso wie in den Versuchen mit gleichen Elektroden die Zer-

1) Jahrb. 8. 289 und 339.

setzungspunkte bei 1,3 und 2,3; ist dagegen Kathode groß und Anode klein, so geht schon bei 0,1 Volt starker Strom hindurch, was daher kommt, weil die große Nickelkathode als Sauerstoffelektrode anzusehen ist, und man so einfach ein Sauerstoffvoltameter hat. Wahrscheinlich bildet sich Nickelsuperoxyd, das als Sauerstoffüberträger dient. Der von Sacher gefundene Zersetzungspunkt bei 0,1, den er der Entladung von O''-Ionen zuschreibt, ist also nichts anderes als der Punkt, bei dem Sauerstoff umkehrbar von einer Elektrode zur anderen transportiert wird. NaOH hat nur einen anodischen Zersetzungspunkt, der der Entladung der OH-Ionen entspricht.

Nun elektrolysierten Verff. mit verschiedenen Spannungen und fingen die Anoden- und Kathodengase auf. Sie erhielten stets fast theoretische Wasserstoffausbeute (bei sehr hohen Spannungen weniger, weil Natrium entsteht), aber stets zu wenig Sauerstoff, was auf eine Nickelsuperoxydbildung zurückzuführen ist (Temperatur etwa 325°). Dies gilt für frische, ungebrauchte Schmelzen, bei gebrauchten Schmelzen erhält man auch bei niederen Spannungen nicht mehr die theoretische Wasserstoffausbeute. Wahrscheinlich bildet sich Natriumwasserstoff. Eine elektrolysierte Schmelze, die längere Zeit gestanden hat, verhält sich wieder wie eine frische. Einige weitere Versuche mit abgeänderten Bedingungen ergaben im Verein mit den oben besprochenen Versuchen das Resultat, daß bei der Elektrolyse von wasserfreiem Ätznatron Wasserstoff an der Kathode nicht auftritt. Daraus folgt mit Sicherheit, daß die Ionen des geschmolzenen Ätznatrons $Na^{\cdot}$ und OH' sind; auch für das im wasserhaltigen geschmolzenen Ätznatron gelöste Wasser sind keine Anhaltspunkte gefunden worden, die auf eine Spaltung in O'' und $H^{\cdot}$ hinweisen.

Wenn OH-Ionen entladen werden, so muß an der Anode neben Sauerstoff auch Wasser entstehen. Versuche, die zum Nachweis desselben gemacht wurden, ergaben folgendes. Ätznatronschmelzen setzen sich ziemlich rasch mit dem Dampfdruck der sie umgebenden Luft ins Gleichgewicht und zeigen unter gewöhnlichen Verhältnissen noch einen merklichen Wassergehalt. Entwässerte Schmelzen sind dementsprechend stark hygroskopisch. In Natronschmelzen, welche mit freiem Natrium versetzt sind, wird bei der Elektrolyse (mit hoher Stromdichte) an der Anode neben Sauerstoff auch Wasserstoff erhalten. Es ist dadurch der direkte Nachweis der Wasserbildung an der Anode, die nur durch Entladung von Hydroxylionen erklärt werden kann, erbracht. Dies Wasser verteilt sich sehr schnell durch den Elektrolyten und wird mit elektrolysiert; und somit ist es nicht möglich, daß man bei der Natriumhydroxydelektrolyse mehr als 50%

der theoretischen Ausbeute an Natrium bekommt. In der Praxis übersteigt sie selten 40%. Ist die Schmelze zu heiß, so löst sich das kathodische Natrium leicht in ihr und diffundiert zur Anode. Dort entsteht dann, wie Verff. bei den Versuchen über Wasserbildung gefunden haben, ein Gemisch gleicher Volumina O_2 und H_2, also Knallgas gemischt mit Sauerstoff, weil das Natrium auf das dort gebildete Wasser wirkt. Die Folge sind fortwährende kleine Knallgasexplosionen. Bei niederen Temperaturen entsteht also Wasserstoff an der Kathode, bei höheren an der Anode. Man würde die in der Technik übliche Ausbeute erhöhen können, wenn man das Wasser hinderte, an die Kathode zu gelangen.

Ätzkali. Die Zersetzungsspannungsmessungen ergaben fast dieselben Werte wie bei NaOH, nämlich 1,2 und 2,1. Bei wasserreichen Schmelzen ist der zweite Knickpunkt nicht zu finden. Während die Ätznatronschmelzen verhältnismäßig wenig Sauerstoff unter Superoxydbildung aufnehmen (das Superoxyd wirkt dann depolarisierend und unterhält einen Reststrom), ist dies bei den Kalischmelzen in sehr bedeutendem Maße der Fall. Geschmolzenes Ätzkali ist also ein erheblich besserer Sauerstoffüberträger als Ätznatron. Diese leichte Oxydierbarkeit der Kalischmelze verursacht nun, daß man keine Spur Kalium erhält, wenn man bei der Elektrolyse die Luft nicht abschließt; dagegen bekommt man Kalium, wenn man unter Paraffinöl elektrolysiert. Verff. halten es nach ihren Erfahrungen für ausgeschlossen, daß Kalium aus reinem, geschmolzenem Kali nach dem Castnerschen Verfahren industriell hergestellt werden kann. Dasselbe gilt für das Patent Rathenau-Suter.

An diese Arbeit schließt sich eine kurze Diskussion von R. Lorenz[1] und Le Blanc und Brode[2], aus der hervorgeht, daß die von letzteren an der Arbeit von Sacher gemachten Ausstellungen auf eine nicht exakte Ausdrucksweise in der Sacherschen Arbeit zurückzuführen sind, nicht aber auf prinzipielle Irrtümer. Lorenz betont, daß er mit den Ergebnissen von Le Blanc und Brode vollkommen in Übereinstimmung sei.

Wilhelm Palmaer (Über Versuche zur Darstellung des Tetramethylammoniums[3]) erhielt bei der Elektrolyse einer Lösung von Tetramethylammoniumhydrat oder Tetraäthylammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak bei —34° an der Kathode blaue Schlieren,

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 874—875.
2) Ib. 8. 939—940.
3) Ib. 8. 729—731.

ebenso wie man sie bei der Elektrolyse von Alkalisalzen in Ammoniak bekommt, die wohl als Lösung der beiden freien metallischen Radikale Tetraäthyl- und Tetramethylammonium anzusehen sind.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß man die Aussichtslosigkeit der Gewinnung des freien metallischen Radikals NH_4 (Ammoniummetall) hätte voraussehen können, wenn man die Analogie dieses Radikals mit den ammoniakkomplexen Ionen anderer Metalle, wie $Cu(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$ und $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ beachtet hätte. Das Ion Ammonium ist deshalb besser $H(NH_3)^{\cdot}$ zu schreiben, als $NH_4^{\cdot}$. Es unterscheidet sich (abgesehen von der Zahl der addierten NH_3-Moleküle) von jenen nur durch seine viel größere Komplexkonstante.

Legierungen und Amalgame. — In einer Untersuchung Über elektrolytische Darstellung neuer Legierungen haben Alfred Coehn[1] und Alexander Siemens versucht, die Stellung des Ammoniumamalgams, dessen Darstellung bei tiefen Temperaturen leicht gelingt, in der Spannungsreihe dadurch festzulegen, daß sie verschiedene Amalgame auf NH_4Cl-Lösungen einwirken ließen und die Bildung von NH_4-Amalgamen feststellten. Die Resultate scheinen aber durch andere Vorgänge kompliziert zu werden, denn K-, Na-, Li- und Sr-Amalgame bilden Ammoniumamalgam, Ba- und Mg-Amalgame nicht; hingegen wird durch NH_4-Amalgam Ba-Amalgam erzeugt, obgleich Baryum ein positiveres Metall ist als Strontium. Verff. versuchten ferner, ob flüssiges Woodsches Metall NH_4 zu einer Legierung aufnehmen kann; das ist nicht der Fall, so daß die Bildung einer NH_4-Legierung eine dem Quecksilber eigentümliche Eigenschaft zu sein scheint. Ebenso ist es mit den anderen Alkalimetallen, flüssiges Woodsches Metall als Kathode nimmt dieselben nicht auf. — Ob sich eine Legierung bildet, kann man an den Zersetzungskurven sehen (vgl. Coehn und Dannenberg[2]). Die Zersetzungskurve einer Lösung von $NiSO_4 + MgSO_4$ gab Anzeichen dafür, und es gelang Verff. denn auch eine Magnesium-Nickellegierung kathodisch abzuscheiden.

$MgSO_4$	$NiSO_4$	% Mg in der Legierung
4 n.	2 n.	0,32
4 „	1 „	1,31
4 „	0,5 n.	2,12

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 591—595.
2) Jahrb. 7. 235; 8. 306.

Bei noch weiterer Herabsetzung der Konzentration von Nickelsulfat fiel das Metall nicht mehr kompakt aus. Sehr ausgeprägt zeigte sich der Einfluß der Temperatur:

$MgSO_4$	$NiSO_4$	Temp.	% Mg in der Legierung
3 n.	3 n.	90°	0,30
3 „	3 „	26°	3,44

Durch geeignete Variation der Bedingungen, die sie nicht mitteilen, gelang es den Verff., eine Mg-Ni-Legierung von 10 % Mg darzustellen. Die Legierung hat nicht die Eigentümlichkeit des reinen Ni, von der Kathode abzublättern, auch nicht nach längerer Abscheidung. In der sich an diesen Vortrag anschließenden Diskussion bemerkt Buchner, daß aus der Patentliteratur bekannt ist, daß sich aus einer Zn-Mg-haltigen Lösung Mg-haltiges Zink abscheidet. Auf seine Anfrage erklärt Coehn, daß Al sich nicht so verhält, daß nach den Zersetzungskurven keine Aussicht ist, Aluminium auf diese Weise mit anderen Metallen zu legieren. Pfannhauser teilt mit, daß Ni auch nicht abblättert, wenn man Na-Salz dem Elektrolyten zusetzt. Bei Zusatz von NH_4-Salz bildet sich nach seiner Ansicht ein NH_4-haltiges Nickel, und die Nichtbeständigkeit des NH_4 in demselben verursacht das Abblättern. Coehn hat aber keine Andeutung einer Ammoniumlegierung gefunden. Auf Anfrage von van't Hoff teilt Coehn mit, daß sich aus einer Silberammoniaklösung das Silber schwarz niederschlägt, aber nach Stromunterbrechung sofort weiß wird. Er glaubt das einer Ammoniumlegierung zuschreiben zu müssen, die nach Stromunterbrechung zerfällt, doch ist die Erscheinung stets, z. B. auch aus $AgNO_3$-Lösung zu beobachten.

Die Erscheinung, daß gewisse Metalle, Pb, Sn, Tl, Sb, As, Bi, nicht dagegen Zn und Cd, unter dem Einfluß einer kathodischen Polarisation in alkalihaltigen Lösungen zerstäuben, haben Bredig und Haber[1] dadurch erklärt, daß sich eine Alkalilegierung der betreffenden Metalle bildet, die, mit Wasser zusammengebracht, die Zerstäubung durch Auflösung des Alkalimetalles aus der Legierung hervorbringt. Die von Haber früher[2] beobachteten Auflockerungserscheinungen der Metallkathoden wurden als Vorstufe zu der Zerstäubung gemutmaßt. F. Haber und M. Sack verfolgen diese letztere Mutmaßung in einer Arbeit Kathodenauflockerung und Kathodenzerstäubung als Folge der Bildung von Alkalilegie-

1) Jahrb. 5. 178.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**. 447 (1898).

rungen des Kathodenmaterials[1] weiter, sowie das abweichende Verhalten des Zn und Cd. Da die chemisch dargestellten Alkalilegierungen dieselbe Zerstäubung zeigen, wenn sie mit Wasser zusammen kommen, so wurden solche Legierungen hergestellt und ihr Potential gemessen. Um die Zerstäubung dabei zu vermeiden, wurden die Lösungen, meist Lithiumchlorid in Alkohol, in einem Ätherkohlensäurebrei abgekühlt. Als Vergleichselektrode diente eine $Hg \mid Hg_2O + KOH$-Elektrode, die gegen Wasserstoff in derselben Lösung 0,942 Volt hat.

Bleinatrium. Wurde eine Bleielektrode wachsend kathodisch polarisiert, so fand sich die erste Steigerung der Kurve ‚Spannung-Stromstärke', wenn die EMK zwischen dem Blei und der Quecksilberelektrode 1,3 Volt betrug. Dieser Punkt entspricht der Überspannung am Blei, die nach Coehn und Dannenberg[2] 0,36 Volt beträgt. Die eigentliche lebhafte Wasserstoffentwicklung beginnt aber erst einige Volt später, nach Caspari[3] beträgt dafür die Überspannung 0,54 Volt. Man erhält natürlich etwas wechselnde Zahlen für den Beginn dieser deutlichen und fortlaufenden Wasserstoffentwicklung, aber man kann allgemein sagen, daß bei der Spannung von 1,6—1,7 Volt gegen die Quecksilberelektrode eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung unter recht merklicher Zunahme der Stromstärke eintritt. Betrachtet man aber die Oberfläche der Elektrode genau, nachdem sie längere Zeit einer Polarisation ausgesetzt ist, die sie 1,7 Volt negativ gegen die Quecksilberelektrode macht, so bemerkt man, daß sie matt geworden, d. h. schwach aufgelockert ist. Demnach ist anzunehmen, daß bei dieser Spannung sich ein Natriumblei bildet, welches sekundär mit Wasser zerfällt. Wenn diese Annahme zutrifft, so müssen die chemisch dargestellten Natriate mit diesem Potential die Eigenschaft haben, heftig mit Wasser zu reagieren, und Natriate, die so wenig Natrium enthalten, daß sie ein geringeres Potential haben als 1,7 gegen die Quecksilberelektrode, dürfen nicht zerstäuben. Legierungen mit 4,5 % Na entwickeln langsam Wasserstoff, solche mit 8 % zerstäuben dagegen plötzlich. Die Legierungen mit 8 % Na zeigen Potentiale von rund 1,7 Volt gegen die Quecksilberelektrode. Mit wachsendem Natriumgehalt (bis etwa 30 %) nimmt das Potential rasch bis 2,0 gegen die Quecksilberelektrode zu. In dem Intervall von 4,5—8,0 % Na findet man schwankende Verhältnisse. Es ist schwer, genaue Werte

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 245—255.
2) Jahrb. 8. 290.
3) Ib. 6. 186.

zu bekommen. Verff. fanden für Bleilegierungen mit 6,1—6,2 resp. 6,2—6,3% Na die Potentiale 0,7—1,0 resp. 1,4—1,8 Volt. Der große Sprung im Potential diesseits und jenseits einer Legierung von ungefähr 6,2% Natrium ist deutlich. Verff. schließen aus der Übereinstimmung der Potentialwerte, aus dem Verhalten der chemisch bereiteten Bleinatriate gegen Wasser und dem Zusammentreffen lebhafteren Stromflusses und lebhafter Wasserstoffentwicklung mit der Auflockerung (Mattwerden) der Bleikathode, daß der Austritt des positiven Stromes in Natronlauge im wesentlichen an die Bildung und den späteren Zerfall von Natriaten des Kathodenmateriales geknüpft ist. Bei der Elektrolyse findet die deutliche Zerstäubung später statt, erst, wenn die Kathode gegen die Quecksilberoxydelektrode 2,4—2,5 Volt hat. Das rührt daher, daß die Legierung tief eingedrungen sein muß, ehe die Zerstäubung beginnt.

Zinnnatrium. Die Versuche gaben qualitativ dieselben Resultate. Die Zerstäubung beginnt, wenn die Kathode 2,3—2,4 Volt gegen die Quecksilberoxydelektrode hat. Bei 1,3—1,4 Volt steigt der Strom schneller an, dort findet Auflockerung statt. Die chemisch dargestellten Legierungen mit

5,62 5,97 6,2 6,5 6,6 6,7 8,6 8,5 8,7 10% Na

haben die Potentiale

0,25 0,30 1,00 1,00 0,64 1,04 1,4 1,28 1,32 1,52.

Die Legierungen über 8,6% zeigen die beginnende Zerstäubung und heftige Wasserstoffentwicklung bei Berührung mit Wasser, die unter 6% jedoch nicht. 6,1% Na entspricht der Formel Sn_8Na.

Zink läßt sich mit Natrium chemisch schwierig und nur zu sehr armen Legierungen legieren, es zeigt deshalb auch nicht die Zerstäubungserscheinungen.

Cadmium legiert sich zwar mit Natrium, doch ist die Legierung schwer herzustellen. Verff. können über die Verhältnisse beim Cadmium noch nichts Definitives sagen.

Platin zeigt kathodische Auflockerung. Erhitzt man Platin in geschmolzenem Natrium und bringt es dann in Wasser, so wird es locker, ein Anzeichen für eine Platinnatriumlegierung.

Natriumamalgam. Die Potentiale von Na-Amalgamen, die gegen die Quecksilberelektrode in einer methylalkoholischen Lithiumchloridlösung bei der Temperatur des Ätherkohlensäurebreis gemessen wurden, sind in folgender Tabelle aufgeführt. Die Lösung eignet sich zu solchen Messungen besonders gut und wurde bei den meisten Potentialmessungen dieser Arbeit benutzt. Einige Messungen in alkoholischer NaOH-Lösung gaben nichts wesentlich anderes.

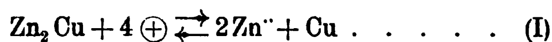
	% Na im Amalgam	Potential		% Na im Amalgam	Potential
	1,78	0,45		2,45	1,46
	1,82	0,47		2,55	1,66
Hg_6Na	1,88			2,76	1,65
	2,03	0,6 bis 0,8		2,77	1,89
	2,1	0,7 bis 1,1	Hg_4Na	2,8	
	2,22	1,22		2,94	1,70
Hg_5Na	2,25			3,34 bis 15%	1,8 bis 2,05
	2,26	0,6 bis 1,44			

Über 2,3% Na sind also die Amalgame unedel, unter 1,8% Na sind sie etwa so edel wie Quecksilber, dazwischen zeigen sie schwankende Werte. Die armen Amalgame unter 1,8 haben aber bei gewöhnlicher Temperatur um etwa 1,5 Volt unedlere Potentiale als in der Kälte. Kühlt man ein armes Na-Amalgam langsam ab, so wird es langsam unedler, und erst, wenn es steinhart gefroren ist, wird es sehr schnell edler bis zum Potential des Quecksilbers. Der Grund liegt wahrscheinlich daran, daß das Natrium aus der Oberfläche fortgelöst wird, und somit das Amalgam von einer Quecksilberschicht bedeckt wird, durch die bei den tiefen Temperaturen das Natrium nicht nachdiffundiert. Flüssiges natriumarmes Amalgam bei Zimmertemperatur entwickelt unter Natronlauge sehr träge Wasserstoff. Berührt man dasselbe mit einem Eisenstab, so erscheint an diesem plötzlich Wasserstoff, das Amalgam wird auf der Oberfläche dadurch plötzlich um etwa 0,5 Volt edler. Dadurch ändert sich die Oberflächenspannung, das Amalgam zieht sich zusammen. Man kann mit dieser Anordnung ein ähnliches zuckendes Quecksilberherz herstellen, wie es Ostwald beschreibt.[1] Nur wird hier das Amalgam edler beim Kurzschluß, und das Eisen ist Kathode, während es bei Ostwalds Anordnung (Hg unter Chromsäure-Schwefelsäure) unedler wird und der Eisendraht Anode ist. Demgemäß ist bei dem Amalgam das Eisen durch Platin vertretbar, bei dem Versuch von Ostwald nicht. „Ostwalds Herz liegt auf dem ansteigenden und dasjenige der Verff. auf dem absteigenden Ast der Kapillarkonstanten. Jenes kommt durch Verbrauch der Chromsäure, dieses durch die Amalgamation des Platinbezw. Eisenkontaktes, oder den Natriumverbrauch zur Ruhe."

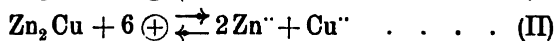
Zum Schluß bemerken Verff., daß es nicht wahrscheinlich ist, daß Natriumamalgam eine Lösung von einatomigem Natrium in Quecksilber ist, es ist hingegen wahrscheinlich eine Lösung von Hg_6Na und Hg_5Na in Quecksilber.

1) Allgem. Chem. 2. 922 (1893).

Die Erscheinung, daß Legierungen das Potential des edleren Metalles annehmen können, und die in der eben besprochenen Arbeit auf eine Herauslösung des unedleren Metalles aus der Oberfläche und Zurückbleiben einer „Deckschicht" des edleren im Falle der abgekühlten Natriummetalllegierungen zurückgeführt ist, behandelt F. Haber in einer Arbeit Über Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung, zugleich ein Nachtrag zu der Mitteilung über Kathoden-Auflockerung und -Zerstäubung eingehender.[1] Hat man zwei Metalle, die eine Verbindung miteinander bilden, also z. B. $Zn_2Cu + Cu$, so sind drei Vorgänge möglich, wenn eine aus solcher Legierung bestehende Elektrode mit einer Lösung im Kontakt steht:



$$Zn_2Cu + 4 \oplus \rightleftarrows 2Zn^{\cdot\cdot} + Cu \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (I)$$

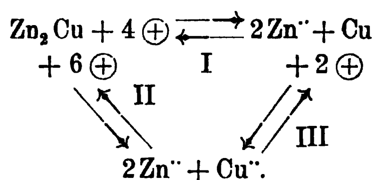


$$Zn_2Cu + 6 \oplus \rightleftarrows 2Zn^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot} \quad . \; . \; . \; . \quad (II)$$



$$Cu + 2 \oplus \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (III)$$

Ist die Lösung so zusammengesetzt, daß Gleichgewicht zwischen ihr und dem Metall besteht, so sind die Potentiale dieser drei Vorgänge gleich. Diese drei Vorgänge stellen einen isotherm-reversiblen Kreisprozeß dar



Aus der Gleichheit der drei E-Werte folgt, daß die Formel dieser Elektrode durch die Formel irgend eines dieser Vorgänge ausgedrückt werden kann. Der Ausdruck für I

$$E_1 4F = RT \ln \frac{C'}{C_{Zn^{\cdot\cdot}}}$$

bildet die bequemste Fassung. C' kann man die Lösungstension des Messing-Kupfergemenges nennen und es kann aufgelöst werden in $C' = \frac{C_{Zn_2Cu}}{C_{Cu}}$, bildet also den Quotienten der Lösungstensionen von Kupfer und Messing. Das nach dieser Formel bestimmte Legierungspotential gibt das Maß für die freie Energie des Legierungsvorganges, wenn man es mit dem Potential des Zinks gegen denselben Elektrolyten vergleicht. Ist dieses E_{Zn}, so ist $A = 4(E_{Zn} - E_1)F$ die freie Energie der Bildung eines Messingmols aus 2 Zn und 1 Cu. Setzt man die

1). Zeitschr. f. Elektroch. 8. 541—552.

freie Energie gleich der Wärmetönung 10143 cal, was annähernd richtig sein dürfte, so folgt für $E_{Zn} - E_1$ der Wert 0,11 Volt. Mißt man nun das Potential einer Serie von Legierungen, bei welchen der prozentische Zinkgehalt von 100—0% abnimmt, gegen Zinksulfat und trägt die Voltwerte auf der Ordinatenachse, die Kupferprozente als Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so hat man zunächst für 100% Zn, 0% Cu den Wert Zn | $Zn^{··}$-Ionen. Dieser bleibt unverändert, wenn das Zink abnimmt bis zur Zusammensetzung Zn_2Cu. Die Potentiallinie läuft also horizontal in diesem Gebiet der Zusammensetzung. Bei Zn_2Cu wird das Potential sprungweise edler, wie Herschkowitsch[1] auch gefunden hat. Der Abfall des Potentials sollte etwa 0,11 Volt betragen, das Potential nun wieder konstant bleiben bis 100% Cu, und dort auf den Wert für Cu | $Zn^{··}$-Lösung fallen. Herschkowitsch fand aber, daß schon bei der Zusammensetzung Zn_2Cu das Potential auf den Wert für reines Cu abfällt, und nun konstant bleibt. Analog verhalten sich die Legierungen Zn_2Cu, Zn_4Ag, $ZnSb_2$, $SnCu_3$, $SnAg_4$. Hier liegt wahrscheinlich Deckschichtenbildung vor, ebenso wie sie nach den Versuchen von Haber und Sack für die natriumarmen SnNa- und PbNa-Legierungen bei —80° nachgewiesen ist, und wie sie auch bei den Quecksilberamalgamen bei tiefen Temperaturen vorhanden ist (vgl. S. 347). Sn und Pb entwickeln keinen Wasserstoff aus Natronlauge, wohl aber die armen Natriumlegierungen; diese haben also ein anderes Potential als die reinen Metalle, obwohl dasselbe bei der Messung in gekühlten alkoholischen LiCl-Lösungen nicht zutage tritt. Da tritt eben Deckschichtenbildung auf. Ein Stück Bleinatrium von 8,3% Na hatte gegen eine Quecksilberoxydelektrode 0,62—0,67 Volt bei —80°. Bei Zimmertemperatur, wo es sich trotz der Zerstäubung ganz gut messen läßt, 1,6—1,7 Volt; wurde es nun wieder abgekühlt, so stellte sich sofort wieder der Wert 0,57 Volt ein. Der Fall liegt also bei den armen Natriaten des Bleis genau wie bei den armen Amalgamen. In der Kälte des Ätherkohlensäurebreis bildet sich bei den einen eine Blei-, bei den anderen eine Quecksilberdecke. Dadurch wird das Potential das des Bleis bezw. das des Quecksilbers. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich diese Decke nicht, und zwar beim Amalgam, weil immer neues Natrium aus dem Innern an die Oberfläche der flüssigen Masse gelangt, und beim Bleinatrium, weil der Elektrolyt, indem er unter Gasentwicklung das Natriat angreift, immer neue unzersetzte Anteile desselben erreicht.

---

1) Jahrb. 5. 170.

Aus den Versuchen ergibt sich folgendes Bild für das Verhalten der Bleinatriumlegierungen. Es sind in der Kurve ‚Prozentgehalt/Potential‘ zwei charakteristische Sprünge vorhanden. Der eine scheidet die Schwermetalle Blei und Zinn von ihren ruhig wasserzersetzenden Natriaten. Er ist in Natronlauge von Zimmertemperatur meßbar, verschwindet aber bei der Messung in tief gekühlter Chlorlithiumlösung durch Deckschichtenbildung. Der zweite trennt die ruhig wasserzersetzenden von den zerstäubenden Natriaten. Er läßt sich qualitativ in der gekühlten Chlorlithiumlösung ausgezeichnet konstatieren, während seine Beobachtung in Lauge von Zimmertemperatur durch die Heftigkeit der Wasserzersetzung verhindert wird. Wahrscheinlich bestehen die armen Natriate aus zwei Phasen Pb bezw. Sn, gemengt mit Pb_xNa bezw. Sn_xNa. Pb_xNa und Sn_xNa sind die „ruhig wasserzersetzenden“ Natriate. Die reichen Natriate bestehen ebenfalls aus zwei Phasen Pb_yNa bezw. Sn_yNa und Pb_xNa bezw. Sn_xNa. Pb_yNa und Sn_yNa sind die „zerstäubenden“ Natriate.

Verf. leitet die Energiegleichungen für die Vorgänge bei dem Inlösunggehen dieser Natriate ab. Zum Schluß faßt er noch einmal die gesamten Resultate und Erwägungen seiner Arbeiten über die Auflockerungs- und Zerstäubungserscheinungen zusammen.

Im Anschluß an diese Arbeiten veröffentlicht Max Reuter (Über Amalgampotentiale[1]) Messungen an Kaliumamalgamen, die den Messungen von Haber und Sack vollkommen analog sind, und findet ähnliche Verhältnisse auch hier. Er bestimmte das Potential verschiedener Kaliumamalgame gegen eine alkoholische Chlorlithiumlösung bei etwa — 80°, indem er dieselben einer Quecksilberoxydelektrode, die gegen Wasserstoff in n. KOH eine EMK von rund 0,985 Volt hatte, gegenüberstellte. In Nernsts Zählung, $H_2 \rightarrow \frac{1}{1} nH^{\cdot}$, ist also das Potential der Quecksilberoxydelektrode $Hg \mid Hg_2O + \frac{1}{1} nKOH = -0{,}14$ Volt. Verf. hat eine sehr praktische Methode ausgearbeitet, um Kaliumamalgame von bekannter und gleichmäßiger Zusammensetzung zu erhalten. — Eine Tabelle der Meßresultate enthält den Gehalt der Amalgame an Kalium und die Potentiale gegen die Quecksilberelektrode, sowie die Potentiale umgerechnet auf $H_2 \rightarrow \frac{1}{1} nH^{\cdot} = 0$. Fig. 51 gibt die Resultate wieder. Auf der Abszisse sind die Atomprozente K aufgetragen, auf der Ordinate die Potentiale gegen die Merkuroelektrode. Während das Potential der ärmeren Amalgame nur einige Zehntel Volt beträgt, steigt es bei 7,7 % Atom-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 801—808.

prozent = 1,64 Gewichtsprozent Kalium plötzlich auf 1,7 und dann langsam weiter. 7,7 % K entsprechen aber der bekannten wohldefinierten Verbindung $Hg_{12}K$. Legierungen mit mehr Kalium als $Hg_{12}K$ sind also unedel; Legierungen mit weniger Kalium als $Hg_{12}K$ sind edel bei der Messung in gekühlter, methylalkoholischer Chlorlithiumlösung. Diese Beobachtungen sind im Einklange mit der Theorie, welche Haber entwickelt hat; wenn nämlich das gefrorene Amalgam ein Gemenge darstellt von Hg-Partikelchen und Partikeln der Legierung $Hg_{12}K$, von denen das Quecksilber die Eigenschaften

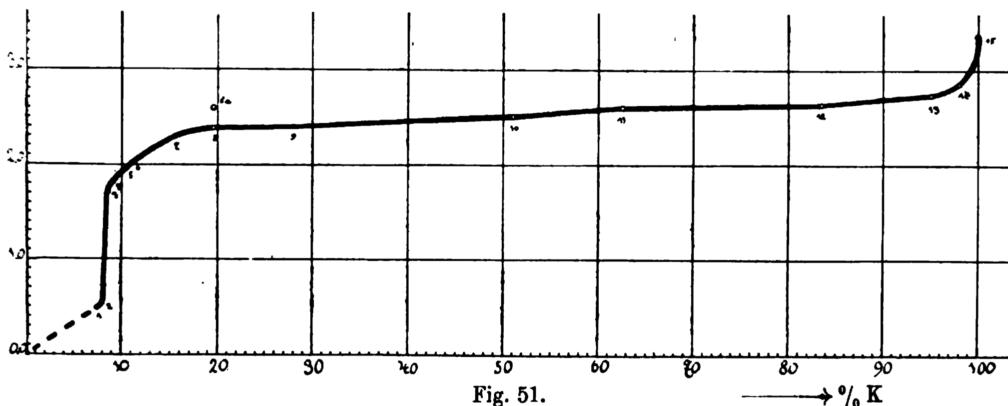
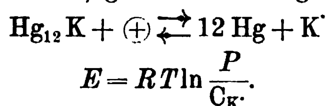


Fig. 51. ⟶ % K

eines edlen und die Legierung die eines unedlen Stoffes hat, so entspricht diesem Gemenge, nach der Theorie von van't Hoff-Nernst ein sehr unedles Potential, gemäß dem Vorgang:



$$Hg_{12}K + \oplus \rightleftarrows 12\,Hg + K^{\cdot}$$
$$E = RT \ln \frac{P}{C_{K^{\cdot}}}.$$

Hier ist P die Lösungstension des Gemenges $Hg_{12}K$ und Hg. Aus der Bildungswärme der Legierung aus Hg und K, die gleich 1,19 Volt gesetzt werden kann, und dem Potential des reinen Kaliums, das Verf. zu 3,175 fand, berechnet sich $E = 3{,}175 - 1{,}19 = 1{,}985$. Das Potential ist weit entfernt von dem des Hg. Damit nun eine Legierung aus $Hg_{12}K$ und Hg ein so kleines Potential haben kann, wie es gemessen ist, d. h. wenige Zehntel Volt, muß eine Deckschicht durch oberflächliches Herauslösen des K entstanden sein. Verhindert man die Deckschichtenbildung, indem man das Amalgam langsam auftaut, so springt sein Potential plötzlich auf 1,98 Volt, dem oben berechneten Wert. Dasselbe Potential hat ein Amalgam, welches reicher als 7,7 % K ist, welches also nicht mehr aus $Hg_{12}K + Hg$, sondern aus $K + Hg_{12}K$ zusammengesetzt ist, auch bei — 80°, denn da kann sich keine Deck-

schicht aus reinem Quecksilber bilden. Oberhalb 7,7 % gibt es übrigens noch zwei weitere Verbindungen, deren Bildungswärmen bekannt sind, nämlich Hg_6K und Hg_2K. Man kann die Bildungswärmen benutzen, um die Potentiale einiger Amalgame annähernd zu berechnen. Es ergibt sich für

Atomprozent K	Zusammensetzung der Legierung	Potential ber.	Potential beob.
<7 %	$Hg + Hg_{12}K$	1,985	1,98
10 %	$Hg_{12}K + Hg_6K$	2,033	ca. 1,9
20 %	$Hg_6K + Hg_2K$	2,53	ca. 2,55

Zum Schluß wurden noch einige Natriumamalgampotentiale gemessen. Wir stellen die gefundenen Potentialwerte hier noch einmal zusammen; die Zahlen bedeuten nicht, wie bisher, die Potentialdifferenz gegenüber der Quecksilberoxydelektrode, sondern das Potential „Amalgam | LiCl in Alkohol bei — 80°" für $H_2 \rightarrow \frac{1}{n} nH^{\cdot} = 0$. Interessant ist, daß wenig Quecksilber das Potential der Alkalimetalle so stark herabdrückt, während man sonst beobachtet, daß edle Metalle das Potential unedlerer erst bei größerem Zusatz herabsetzen.

Atomprozente an Alkalimetall	Gewichtsprozente an Alkalimetall	Potential bez. auf $H_2 \rightarrow H^{\cdot} = 0$	Atomprozente an Alkalimetall	Gewichtsprozente an Alkalimetall	Potential bez. auf $H_2 \rightarrow H^{\cdot} = 0$
Kaliumamalgame			Kaliumamalgame		
Spur	Spur	— 0,14	50,8	16,8	+ 2,334
7,55	1,57	+ 0,352	83,6	49,9	+ 2,48
7,95	1,66	+ 0,417	95,1	79,3	+ 2,6
8,40	1,76	+ 1,558	98,9	94,4	+ 2,71
9,02	1,9	+ 1,670	100	100	+ 3,035
10,53	2,25	+ 1,822	Natriumamalgame		
11,3	2,42	+ 1,853	81,1	33,1	+ 2,31
19,5	4,5	+ 2,45	88,2	46,3	+ 2,19
19,5	4,5	+ 2,22	96,2	74,0	+ 2,28
27,9	7,6	+ 2,226	100	100	+ 2,633

Anodenänderung. — Coehn hat vor einigen Jahren[1] gefunden, daß Kobalt Stenolyse zeigt, Nickel dagegen nicht, obgleich man die Stenolyse beim Nickel wegen seiner angeblichen Fähigkeit, anodisch Superoxyd zu bilden, hätte erwarten sollen. Elektrolytische Kontrollversuche zeigten denn auch, daß sich wohl aus Kobalt-, nicht aber aus Nickellösungen ein anodisches Oxyd abschied. Versuche,

1) Jahrb. 5. 179.

diesen Unterschied in dem Verhalten von Co und Ni zu elektroanalytischer Trennung der beiden Metalle zu benutzen, schlugen damals fehl. Alfred Coehn und Moritz Gläser haben jetzt in einer Arbeit Studien über die Bildung von Metalloxyden und über das anodische Verhalten von Kobalt- und Nickellösungen[1] die Versuche fortgesetzt. Zersetzungsspannungsmessungen ergaben folgendes: 1. Die Lösung wurde durch Zusatz von $NaCH_3COO$ schwach alkalisch gemacht; die Kurve ‚Stromstärke — Spannung' ergab scharfe Knickpunkte; die folgenden Zahlen bedeuten das Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode beim Knickpunkt:

CH_3COONa
1,48, OH'-Entladung, Sauerstoffentwicklung
1,96, CH_3COO'-Entladung

$CH_3COONa + NiSO_4$	$CH_3COONa + CoSO_4$
1,308 Oxydabscheidung	1,21 Oxydabscheidung
1,43 Sauerstoff	1,43 Sauerstoff.

Die Oxydabscheidung verriet sich durch einen schwarzen Niederschlag, der als Metalloxyd erwiesen wurde. Daß die Abscheidungsspannung des Sauerstoffs am Ni und Co soviel höher liegt, ist Folge einer Überspannung. 2. Lösung der Neutralsalze, durch Hydrolyse schwach sauer:

$NiSO_4$	$CoSO_4$
kein Oxydknick	1,5 Oxyd
1,78 Sauerstoff	1,84 Sauerstoff.

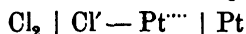
3. Zusatz von Schwefelsäure. Hier gibt auch Kobaltsalz keine Oxydbildung mehr. Kontrolliert wurden die Ergebnisse durch Elektrolyse in der Platinschale; in Na-Acetat gaben beide Metalle Oxyd, in schwach saurer Lösung nur Kobalt. Die analytische Untersuchung des Oxyds gab die Formel Co_2O_3, doch ist dies Oxyd den Suproxyden chemisch ähnlicher als beispielsweise dem Fe_2O_3, denn es entwickelt Chlor aus Salzsäure. Über die analytische Trennung s. Kapitel Analyse.

J. W. Mellor und E. J. Russell beschreiben eine Methode zur Darstellung von reinem Chlor[2] durch Elektrolyse von geschmolzenem Silberchlorid, nachdem die Feuchtigkeit durch Elektrolyse zunächst entfernt ist.

Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platin- und Platiniridiumanoden bei der Salzsäureelektro-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**. 9—24.
2) Proc. chem. Soc. **18**. 166—167.

lyse[1] von F. Bran. Die Versuche von Haber und Grindberg[2], verglichen mit früheren unveröffentlichten Versuchen des Verf., haben die auf den ersten Blick merkwürdige Tatsache ergeben, daß Platinanoden sich in Salzsäure bei kleinen Stromdichten leichter auflösen als bei größeren. Der Befund verliert sein Befremdliches durch folgende Betrachtung. Die Auflösung des Platins durch das elektrolytisch entwickelte Chlor kann als die Tätigkeit einer Kette



$$Cl_2 \mid Cl' - Pt'''' \mid Pt$$

aufgefaßt werden, deren Vorgang $Pt + 2 Cl_2 = Pt'''' + 4 Cl'$ ist. Ist die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion K, so ist die EMK obiger Kette

$$23110 \cdot 4E = RT(\ln K - \ln [Pt''''][Cl']^4).$$

In salzsaurer $PtCl_4$-Lösung existiert aber das Pt vorzugsweise als $PtCl_6''$-Ion (Kohlrausch[3]), deren Dissoziationskonstante ($= Pt'''' + 6 Cl'$)

$$k = \frac{[Pt''''][Cl']^6}{[PtCl_6'']}$$

in obige Gleichung einbezogen, ergibt:

$$23110 \cdot 4 \cdot E = RT(\ln K' + \ln [Cl']^2 - \ln [PtCl_6'']),$$

d. h. die EMK der Auflösung ist proportional dem log der Konzentration der Chlorionen im Quadrat. Sind in zwei Versuchen sonst alle Bedingungen dieselben, nur die Stromdichten verschieden, so verarmt die Umgebung der Anode um so mehr an Cl', je höher die Stromdichte, da Chlor infolge der Hittorfschen Wanderung fortwandert; demnach muß bei höheren Stromdichten die Auflösung erschwert werden. Ferner ist die Auflösung um so lebhafter, je höher die Konzentration der Salzsäure. Es spielt also auch die Rückdiffusion der Salzsäure eine Rolle. Verf. beschreibt quantitative Versuche an Platin und Platiniridium von 10 und 25% Ir. Folgende Zahlen entnehmen wir den Tabellen; t ist = ca. 25°.

Stromdichte[4]	Konzentration an HCl	Gelöst wurde Metall in % des Stromäquivalents			
		reines Pt	techn. Pt	PtIr (10%)	PtIr (25%)
$^1/_{35}$ Amp/cm²	32,5	ca. 10	ca. 13	1,35	0,19
„	25,75	7,5	8,3	0,18	0,076
„	5,15	unwägbar		—	—
1 Amp/cm²	32,5	0,07	0,32	unwägbar	
„	25,75	0,026	0,026	„	

Die Forderungen der Theorie werden also vollkommen bestätigt.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 197—201.
2) Jahrb. 5. 197.
3) Jahrb. 4. 89.
4) Berechnet auf eine Elektrodenseite.

Ein Verfahren zur elektrochemischen Darstellung des Ammoniumplumbichlorids[1] beschreibt K. Elbs in einem Vortrage. Elektrolysiert man Salzsäure mit Bleianoden, so entsteht kein Plumbichlorid, sondern das Blei geht zweiwertig in Lösung. Dagegen gelingt die Bildung von Bleitetrachlorid gut, wenn man gleichzeitig eine Kohlenanode und eine Bleianode darüber verwendet. Die Kohlenanode liefert das Chlor (die entladenen Cl'-Ionen), die Bleianode das Chlorblei (die Pb¨-Ionen) und bei zweckmäßiger Stromdichte an der einen und an der anderen Anode, sowie geeigneter Verteilung des Gesamtstroms auf die beiden Anoden entweicht nur wenig freies Chlor, die Anodenlauge bleibt an Chlorblei gesättigt, und die Plumbichloridbildung schreitet stetig fort. Die Versuche haben erwiesen, daß man praktisch der Kohlenanode $^3/_5$ des Gesamtstroms mit einer Stromdichte von 4 Amp. auf 1 qdm und der Bleianode $^2/_5$ des Stroms mit einer Stromdichte von 3 Amp. auf 1 qdm zuführt. Das Plumbichlorid aus der Lösung in festem Zustande als solches zu bekommen, ist nicht gelungen, wohl aber konnte man durch Zufügen von Chinolin-, Pyridin- oder Ammoniumchlorid die betreffenden Doppelsalze erhalten. Dieselben sind verhältnismäßig beständig.

Im Anschluß an die Arbeit von Elbs und Fischer über die Darstellung des Plumbisulfats[2] teilt Franz Fischer mit[3], daß Bleianoden in Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,02 eine goldgelbe Lösung von Plumbiphosphat geben.

M. Le Blanc und E. Bindschedler haben in einer Arbeit Über die Bildung schwer löslicher Niederschläge bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden[4] die Verhältnisse ausprobiert, die für ein sicheres Funktionieren des Luckowschen Verfahrens, Darstellung unlöslicher Salze durch Elektrolyse, maßgebend sind. Lukow wendet bekanntlich eine Mischung von zwei Salzen an, von denen das eine ein Anion hat, das mit dem zu verarbeitenden Anodenmetall ein lösliches Salz bildet, das andere das Anion, das in das gewünschte Produkt eingehen soll. Ein Beispiel ist Bleianode mit Natriumchlorat und Natriumchromat. Das ClO_3'-Ion bildet mit Blei ein leicht lösliches, das CrO_4''-Ion dagegen ein schwerlösliches Salz. Setzt sich das Chromat auf der Elektrode ab, so geht der Vorgang so vor sich, wie im Bleiakkumulator, d. h. es bildet sich Bleisuperoxyd.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 512—514.
2) Jahrb. 7. 217, 266, 321.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 398.
4) Ib. 8. 255—264.

Die Fällung muß also in gewisser Entfernung von der Elektrode stattfinden, wenn man Bleichromat erhalten will. Damit dies möglich wird, dürfen die Chromationen nicht in die unmittelbare Nähe der Anode kommen. Sie gelangen dorthin als Träger der Elektrizität und durch Diffusion. Besorgen die Chromationen den Elektrizitätstransport allein, so gelangen sie in ebenso großer Menge an die Anode, wie Bleiionen dort in Lösung gehen, und die Fällung geschieht unmittelbar auf der Anode; man nimmt ihnen einen großen Teil des Transportes dadurch ab, daß man ein anderes Salz im Überschuß zusetzt. Je mehr die Wanderungsgeschwindigkeit des zweiten Anions (versucht wurden ClO_3', NO_3', $C_2H_3O_2'$, $C_4H_7O_2'$) diejenigen des CrO_4''-Ions übertrifft, desto geringer braucht der Überschuß des Lösungssalzes zu sein, und die Diffusion wird verringert durch eine möglichst kleine Konzentration des Fällungsions. Rühren ist schädlich.

F. W. Küster teilt in einem Vortrage Über das elektrochemische Verhalten des Schwefels[1] mit, daß er bei der Elektrolyse der Polysulfidlösungen ähnliche Schwankungen des Ampere- und Voltmeters beobachtet hat, wie sie bei der Auflösung des Chroms[2] auftreten, und daß es ihm nach Versuchen von Koelichen gelungen ist, den Vorgang aufzuklären.[3] In Clausthal hat er nun das Verhalten von Schwefel gegen Sulfidlösungen nach allen Richtungen untersuchen lassen und berichtet über Resultate, die W. Hommel über das elektrochemische Verhalten der Polysulfidlösungen erhalten hat. (Vgl. Kapitel elektrische Energie S. 263.)

In der Diskussion teilt Cohen mit, daß Wismut in salpetersaurer Lösung bei der Elektrolyse ebenfalls solche Schwankungen zeigt, und Förster, daß sie auch bei der Analyse des Kupfers aus salpetersaurer Lösung auftreten. Es bildet sich um die Kathode eine konzentrierte Lösung von Ammoniak, die den Stromdurchgang erschwert, aber, sowie Wasserstoffentwicklung eintritt, durchbrochen wird, worauf das Spiel wieder von vorn beginnt. Küster fügt hinzu, daß man eine ähnliche Erscheinung hören kann. Wenn man eine mit Chlorsilber formierte Ag-Elektrode reduziert, so entweicht zuerst nach der Reduktion kein Wasserstoff, dessen Entwicklung erst nach einiger Zeit mit einer kleinen knisternden Explosion einsetzt. Es sind dies wie in den andern Fällen wahrscheinlich Übersättigungserscheinungen.

Josef Rieder[4] teilt mit (Über elektrolytisch erzeugtes Schwefelkupfer), daß, wenn man Schwefel und Kupfer in Be-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 496—500.
2) Jahrb. 7. 197. 3) Ib. 8. 297. 4) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 370—374.

rührung miteinander in ein galvanoplastisches Bad bringt, das Kupfer aufgezehrt wird, und auf dem Schwefel sich eine blauschwarze, die Elektrizität leitende Schwefelkupferverbindung bildet, die sich in verdünnten Säuren unter H_2S-Entwicklung leicht löst. Analyse dieses Körpers ist nicht gemacht.

Das Ätzen von Metallen oder Metalllegierungen zwecks metallographischer Studien gelingt nach A. H. Sirks (Über die Vorzüge des Metallätzens mit Hilfe des elektrischen Stromes)[1] sehr gut mit Hilfe des Stromes, indem man die Legierung in Schwefelsäure (wenn sie Blei enthält, in Salpetersäure) zur Anode macht. Bei einzelnen Legierungen konnte Verf. während des Ätzens das Zurückbleiben von Kristallen beobachten, die eine andere Zusammensetzung hatten, als die ursprüngliche Legierung.

Elektrolyse; Vorgänge im Elektrolyten.

Alkalichloridelektrolyse. — F. Förster und Erich Müller stellen in einer Arbeit Über die bei der elektrolytischen Darstellung von Alkalihypochloriten und -chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten[2] sowohl die günstigsten Bedingungen wie auch die Grenzen der Hypochloritgewinnung nach den Erfahrungen der jahrelangen Versuche im Dresdener Laboratorium zusammen.[3] Die Hypochloritverluste durch Reduktion an der Kathode lassen sich durch Chromatzusatz verringern[4], die Stromverluste durch anodische Sauerstoffentwicklung werden nach dem Befund von Lorenz und Wehrlin[5] geringer, wenn man statt der glatten platinierte Elektroden verwendet. Zugleich spart man durch die Platinierung der Kathode Spannung. Die erreichbaren Ergebnisse sind, wenn man 280 g NaCl und 2 g gelbes Kaliumchromat in einem Liter löst:

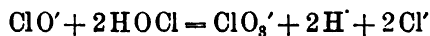
Temperatur Grad	Anodische Stromdichte	Badspannung in Volt	Es wurden erhalten Gramm Hypochlorit-O in 1 Liter	Gramm bleichendes Chlor in 1 Liter	Stromausbeute Proz.	1 g Hypochlorit-O erforderte Wattstunden
13	0,017	2,40	4,20	18,6	96	8,4
13	0,017	2,40	5,24	23,2	90	8,95
10	0,07	3,10	6,8	30,1	96	10,84
13	0,17	3,6	5,28	23,4	99	12,2
13	0,17	3,6	8,7	38,5	87	13,5

1) Kon. Akad. v. Wetensch. to Amsterdam **1902**. 219—225; Chem. Centralbl. **1902**. (II) 1431.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 8—17.
3) Vgl. die betr. Kapitel in den Jahrbüchern seit 1898.
4) Müller, Jahrb. 6. 203 und folgende Jahrbücher.
5) Jahrb. 7. 253.

Man erhält also sowohl besonders große Konzentrationen an bleichendem Chlor als auch hohe Energieausbeuten, denn der Wert 8,4 kommt dem theoretischen Wert 7,2 Wattstunden pro Gramm Hypochloritsauerstoff sehr nahe. Auch wenn man die höchsten Hypochloritkonzentrationen haben will, braucht man noch nicht das Doppelte des theoretischen Energieminimums. Leider ist das Platinschwarz an der Anode nicht sehr haltbar, was der Einführung in die Technik noch im Wege steht. Die höchste bisher erreichte Chloratausbeute erhält man unter solchen Bedingungen, wenn etwa $^1/_3$ der anodischen Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung verbraucht wird. Verff. halten diese Verluste für nicht unvermeidlich. Man kann die Chloratbildung durch Zusatz einer starken Säure unterstützen. Verff. unterwarfen deshalb eine neutrale Alkalichloridlösung der Elektrolyse und fügten, noch ehe der unter den obwaltenden Versuchsbedingungen erhältliche Höchstwert in der Konzentration des Hypochlorits erreicht war, eine dem entstandenen unterchlorigsauren Salze nur teilweise oder höchstens genau äquivalente Säuremenge hinzu. So gelingt es leicht, an glatter Platinanode Chlorat durch Elektrolyse mit einer nahe an 90 % heranreichenden Stromausbeute herzustellen.

Zunächst ergab ein Versuch ohne Chromat, daß, wenn dem Elektrolyten eine Säure zugesetzt wurde, jedesmal die anodische Sauerstoffentwicklung zurückging. Bei Chromatzusatz wird die Chloratausbeute durch die Säure ebenfalls und zwar bei den verschiedensten Chloridkonzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen stets erhöht. Da hohe Temperatur die Chloratbildung begünstigt, bedarf es um so größeren Säurezusatzes, je niedriger die Temperatur. Ein Versuch, der alle diese günstigen Bedingungen vereinigt, Chromatzusatz, Säurezusatz von Zeit zu Zeit, Platinierung der Anode ergab 94,45 % Stromausbeute an Chlorat, und zwar so lange, bis etwa $^2/_3$ des vorhandenen Chlorids in Chlorat umgewandelt war. Die Spannung ist so hoch, daß 12,5 Wattstunden pro Gramm Chloratsauerstoff gebraucht werden.

Über das Verhalten der unterchlorigen Säure und ihrer Salze bei der Elektrolyse[1] **von F. Foerster und Erich Müller.** Chlorat bildet sich bei der Elektrolyse von Hypochloritlösungen an der Anode dadurch, daß durch die Sauerstoffentladung freie unterchlorige Säure entsteht und diese auf das $NaClO_3$ nach der Formel



$$ClO' + 2HOCl = ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl'$$

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 633—638, 665—673.

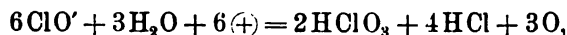
wirkt. Da nun Salzsäure ebenfalls aus dem NaClO die HClO freimacht, so ist die Chloratausbeute doppelt so groß, als man nach dem Faradayschen Gesetz erwarten sollte. Dabei nimmt aber auch die Gesamtmenge des aktiven Sauerstoffs (aus Chlorat + Hypochlorit) nach den Versuchen von Müller zu, so daß man annehmen muß, daß nebenher noch primär Chlorat entsteht, und daß ClO'-Ionen leichter entladen werden als Cl'-Ionen, daher kein Chlor entsteht. Der letzte Schluß ist aber unsicher, seit man weiß, daß Chlor auf Hypochlorit unter Bildung unterchloriger Säure einwirkt[1] nach der Gleichung



$$Cl_2 + NaOCl + H_2O = 2HOCl + NaCl.$$

Es kann sich also durch Entladung von Chlor der Gehalt an aktivem Sauerstoff vermehren, ohne daß primär Chlorat entsteht. Verff. bestimmten deshalb das Entladungspotential der ClO'-Ionen neu. Es zeigte sich zunächst, daß in normal alkalischen Lösungen die Kurve ‚Spannung—Strom' nicht vor 0,88 Volt (H = 0) ansteigt. ClO'-Ionen entladen sich also nicht vor den OH'-Ionen. Da aber eine lebhafte Elektrolyse bei Chloridlösungen erst bei höheren Potentialen beginnt, als bei Hypochloritlösungen, so ist zu schließen, daß ClO' vor Cl' entladen wird. Es müssen also aus einer Hypochlorit-Chloridmischung durch die Elektrolyse die ClO'-Ionen bis zu einem gewissen Grade fortgeschafft werden, bevor Cl' entladen wird, d. h. bevor an der Anode die für die Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen kennzeichnenden Vorgänge in erheblichem Umfange beginnen können. Eine Lösung, die solange elektrolysiert wurde, daß der Hypochloritgehalt bei weiterer Elektrolyse konstant blieb, wurde mit Hypochloritlösung versetzt; sofort fiel die Spannung um 0,2 Volt, und das Hypochlorit setzte sich so lange zu Chlorat um, bis dieselbe konstante Hypochloritkonzentration wieder erreicht war.

Um zu entscheiden, ob Chlorat an der Anode überhaupt primär entsteht, elektrolysierten Verff. eine reine Lösung von unterchloriger Säure. Hier fällt die Wirkung von HClO auf NaClO fort. Um die ClO'-Ionenkonzentration noch zu vermindern (d. h. die Dissoziation der HClO zu verkleinern) und zugleich die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen, wurde Phosphorsäure zugesetzt. Aus den Versuchen schließen Verff. folgendes. Im Augenblicke der anodischen Entladung bilden ClO'-Ionen, vermutlich unter Mitwirkung des Wassers, Chloratsauerstoff und Chloridchlor im Sinne der Gleichung



$$6ClO' + 3H_2O + 6(+) = 2HClO_3 + 4HCl + 3O,$$

1) Foerster, Journ. f. prakt. Chem. 63. 143—144.

während Sauerstoff an der Anode entweicht. Diese anodische Chloratbildung tritt ein, sowohl wenn Lösungen von freier unterchloriger Säure, als auch wenn neutrale oder alkalische Hypochloritlösungen der Elektrolyse unterliegen. Daneben ist, sofern unveränderte ClO'-Ionen mit anodischem Sauerstoff bei Potentialen über —1,1 Volt zusammentreffen, primäre Chloratbildung möglich, jedenfalls aber nur in geringem Maße, im Sinne der Gleichung $ClO' + 2O = ClO_3$. Sekundäre Chloratbildung tritt bei der Elektrolyse des Hypochlorits ein, wenn ein nicht zu kleiner Bruchteil des Hypochloritsauerstoffs als freie unterchlorige Säure in einem erheblichen Teile des Elektrolyten bestehen bleiben kann, sie erfolgt also, wenn der Elektrolyt eine Ansäuerung erfahren hat.

Erich Müller gibt zu seiner Arbeit Störung der kathodischen Polarisation durch Kaliumchromat[1] einen Nachtrag[2], in dem er einige weitere Beobachtungen beschreibt. Chromat wirkt, wie wir berichtet haben, verhindernd auf die Reduktion des Chlorats, und zwar schreibt Verf. diese Wirkung der Entstehung eines Diaphragmas zu[1], welches aus einer Chromverbindung besteht und die innige Berührung von Elektrode und Chlorat verhindert.

Fig. 52 zeigt die Erscheinung am deutlichsten. Elektrolysiert man eine $KJO_3 + K_2CrO_4$-Lösung mit wachsender Spannung, so

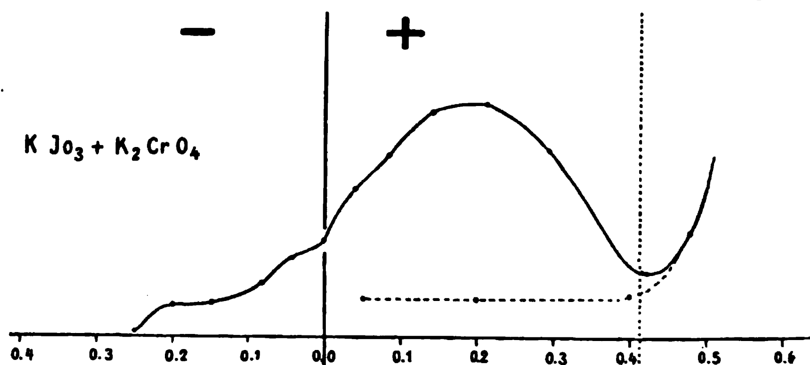


Fig. 52.

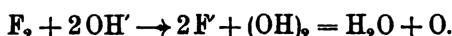
tritt bei etwa —0,2 Volt Reduktion des Jodats ein. Sie wächst, bis bei etwa +0,2 Volt die Bildung eines Diaphragmas beginnt, hervorgerufen durch die dort beginnende Reduktion des Chromats, und nimmt von da an ab. Später steigt der Strom wieder durch lebhafte Wasserstoffentwicklung, die bei etwa +0,42 beginnt. Geht

1) Jahrb. 8. 328.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 909—914.

man mit der Spannung zurück, so hört die Wasserstoffentwicklung wieder auf, aber da das Diaphragma einmal da ist, ist keine Jodatreduktion mehr möglich, der Strom bleibt auf einem niedrigen Wert (gestrichelte Kurve). Danach muß sich aus einer solchen Lösung bei geringen Spannungen zwischen — 0,2 und + 0,2 Volt Jodat reduzieren lassen, bei einer Spannung über + 0,2 nicht mehr. Einige Versuche bestätigen dies. Dies ist bei niederer Temperatur (16°) der Fall, bei höherer (75°) entsteht Perjodat, und dies hat die Eigentümlichkeit, das Diaphragma zu zerstören; dadurch wird aber wieder die Jodatreduktion ermöglicht, d. h. bei Gegenwart von Perjodat schützt der Chromzusatz das Jodat nicht vor der Reduktion. (Das Diaphragma hält sich längere Zeit, ist etwa 15 Min. beständig.) Sorgt man durch Jodidzusatz dafür, daß kein Perjodat entsteht, so schützt das Chromat auch bei hoher Temperatur. In sauren Lösungen liegen die Verhältnisse anders. Hier kann das Chromat die Jodsäure nicht schützen, sie wird stets zu Jod reduziert. Chromat schützt sich übrigens selbst, da Chromat sich nicht zu Chromoxyd reduzieren läßt. Es gelingt das nach einem Patent von Street[1] nur, wenn man Quecksilberkathode benutzt und durch Bewegen ihrer Oberfläche das Diaphragma nicht zur Ausbildung kommen läßt. — Verf. beschreibt einen Vorlesungsversuch, mit dem man die schützende Wirkung des Chromats zeigen kann. Reine Jodatlösung gibt bei der Elektrolyse keinen Wasserstoff, setzt man aber Chromat hinzu, so beginnt stürmische Gasentwicklung.

Die Einwirkung der Halogene auf Alkalien kann man nach F. Förster und Erich Müller[2] so auffassen, wie die Entladung eines Metallions durch ein anderes neutrales Metall:



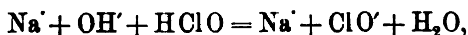
$$F_2 + 2\,OH' \rightarrow 2\,F' + (OH)_2 = H_2O + O.$$

Ist das Potential des freien Halogens hoch, wie beim Fluor, so entweicht Sauerstoff (resp. O_3); bei Chlor jedoch findet die Reaktion nur zum nächstliegenden Zustand, der unterchlorigen Säure statt:



$$Cl_2 + OH' = Cl' + ClOH.$$

Ist Alkali vorhanden, so vereinigt sich die unterchlorige Säure mit diesem nach der Gleichung



$$Na^{\cdot} + OH' + HClO = Na^{\cdot} + ClO' + H_2O,$$

deren umgekehrter Vorgang die Hydrolyse des NaClO ist, die also durch die hydrolytische Dissoziationskonstante beschränkt ist:

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 6. 522; D. R. P. 109824.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 921—926.

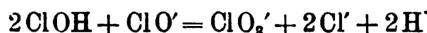
$$K_2 = \frac{HClO \cdot OH'}{ClO'}.$$

Die erste Reaktion habe die Gleichgewichtskonstante K_1

$$K_1 = \frac{Cl_2 \cdot OH'}{Cl' \cdot ClOH}; \; K_1 \cdot K_2 = K_3$$

$$K_3 = \frac{Cl_2 \cdot (OH')^2}{Cl' \cdot ClO'}.$$

Man bekommt aus den Messungen von Jakowkin[1] und den Rechnungen von Luther[2] $K_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$. Die Konstante K_2 dürfte annähernd $0{,}6 \cdot 10^{-7}$ sein, wenn man die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure zu 10^{-7} annimmt. Diese Gleichungen zeigen bei näherer Ausrechnung, daß, wenn man freies Chlor von Atmosphärendruck mit neutraler, $^1/_1$ normaler Cl'-Lösung (NaCl) zusammenbringt, diese nur bei einer Konzentration von NaClO und HClO, deren Produkt 10^{+6} ist, aufeinander nicht mehr reagieren. Die Reaktion geht also praktisch vollständig vor sich. Da aber stets HClO und NaClO zusammen da sind, bilden diese stets Chlorat:



$$2\,ClOH + ClO' = ClO_3' + 2\,Cl' + 2\,H^{\cdot}$$



$$2\,Cl' + 2\,H^{\cdot} + 2\,ClO' = 2\,ClOH + 2\,Cl'.$$

Eine neutrale Hypochloritlösung ist beständig, ist aber auch nur eine Spur Chlor vorhanden, so muß sie sich in Chlorat umwandeln.

Experimente über die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat von G. H. Burrows.[3] Elektrolysiert man eine Chloratlösung zwischen Kupferelektroden, so erhält man, besonders bei hoher Anodenstromdichte, oft 200% Kaliumchlorid, berechnet auf die durchgegangene Strommenge. Temperatur, Stromdichte an der Kathode sowie Konzentration sind ohne Einfluß. Anwesenheit von freiem Alkali erniedrigt die Reduktion. Die merkwürdige Rolle, die das Kupfer hier spielt, scheint sich so zu erklären, daß das Kupfer einwertig in Lösung geht und in der Lösung von dem Chlorat oxydiert wird. Verf. verspricht weitere Versuche. Diese Frage wird z. T. durch folgende Arbeit geklärt.

Wilde und D. Bancroft beschreiben in einem Vortrag über das sog. Gladstone-Tribe-Couple Versuche[4] die Reduktionen, die man mit diesem Metallpaar (Zink mit schwachem Kupferüberzug)

1) Jahrb. 6. 95.
2) Ib. 7. 209.
3) Journ. of physic. Chem. 6. 417—426.
4) Transact. Am. Elektroch. Soc. 1. 66—68.

erreichen kann, auch durch Elektrolyse zu bekommen. Bekanntlich leitet ein solcher in Kupfersulfat getauchter, dann getrockneter und erwärmter Zinkstab starke Reduktionsvorgänge ein; er reduziert Chlorat zu Chlorid, Nitrat zu Ammoniak, wandelt Äthyljodid in Zinkäthyl um, Chloroform in Acetylen, Benzylbromid in Dibenzyl usw. Verff. ersetzten das Metallpaar durch Elektrolyse zwischen Zink- oder Kupferelektroden. Zwischen Zinkelektroden wandelte sich Chloroform in eine alkoholische Lösung bei 60° leicht um. Zuerst ist der Widerstand sehr groß, man muß 100 Volt für wenige Milliampere aufwenden; mit wachsendem Zinkgehalt wächst auch der Strom. Bei 93° wird $KClO_3$ zwischen Kupferelektroden leicht reduziert, und zwar erhält man KCl in 180prozentiger Stromausbeute, wenn man annimmt, daß zur Reduktion eines Mol $KClO_3$ 6×96540 Coulombs nötig sind. Es entsteht dabei Kupferoxyd, welches sich in der Lösung suspendiert. Wenn man annimmt, daß der dazu nötige Sauerstoff auch von dem Chlorat geliefert wird, und ferner einen spontanen Zerfall von KClO oder $KClO_2$ annimmt, ist die hohe Ausbeute erklärlich. Verff. wollen die Untersuchung weiter führen. Vielleicht wirkt auch, worauf in der Diskussion hingewiesen wurde, das Kupferoxyd katalytisch auf die Zersetzung des Chlorates.

E. Müller und O. Friedberger[1] beschreiben eine Methode zur Darstellung der freien Überjodsäure durch Elektrolyse. Wenn man alkalische Jodidlösungen elektrolysiert, so steigt bei konstant gehaltener Stromstärke allmählich die Spannung und mit ihr die Jodatausbeute. Wie Förster und Müller (S. 278) gefunden haben, ist dies eine Eigentümlichkeit der Platinelektroden, daß mit der Dauer der Elektrolyse das Anodenpotential, wenn die Anode Platin ist, steigt. In saurer Lösung erreicht man überhaupt nicht so hohe Anodenpotentiale, daß in ihr Perjodat gebildet werden könnte. Verff. benutzten deshalb Bleisuperoxydelektroden, um auch in saurer Lösung bei Abwesenheit des Alkali reine Überjodsäure zu bekommen, weil die Bleisuperoxydplatten eine Überspannung für Sauerstoff haben. In einer kleinen runden Tonzelle von 26 mm lichtem Durchmesser und 55 mm Höhe befand sich die Superoxydanode (mit PbO_2 überzogenes Bleirohr), umgeben von einer 50prozentigen Jodsäurelösung. Die Zelle stand in einem Becherglas, das die Platinkathoden und $2nH_2SO_4$ enthielt. Die Anode konnte gekühlt werden. Die besten Versuchsbedingungen ergeben sich aus folgender Tabelle; sämtliche Versuche wurden mit 125 Amp.-Min. gemacht.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 2652—2659.

Anoden-stromdichte	Tempe-ratur	Strom-stärke	Spannung	Strom-ausbeute	In Perjodsäure übergegangene Jodsäure
0,07 Amp./cm²	12—13	0,5	3,1	81,4 %	78,9 %
0,35 „	12—13	2,5	5,7	60,7 %	60,8 %
0,35 „	60	2,5	4,3	73,8 %	73,5 %
0,35 „	15—16	2,5	6,6—7,1	13,8 %	82,4 %
0,28 „	15—16	2	6	21,6 %	95,1 %

Beim vierten Versuch war die ursprüngliche Konzentration kleiner, der fünfte wurde unternommen, ob es gelingt, die Jodsäure völlig zum Verschwinden zu bringen, wenn man lange genug elektrolysiert. Es fand sich nach dem Versuch keine Jodsäure mehr. Bei allen Versuchen stellen sich aber Verluste ein, die der chemischen Einwirkung des PbO_2 auf die Sauerstoffjodsalze zuzuschreiben sind. Aus der Lauge des letzten Versuches wurde 5 g feste Überjodsäure isoliert. — Bei Benutzung glatter Platinelektroden entstand mit den Bedingungen des Versuches 5 zwar auch Überjodsäure aber nur in Stromausbeute von 1,1 %. Die Bromsäure zu oxydieren gelang überhaupt nicht.

F. Glaser hat in einer Untersuchung über elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali nach dem Solvay-Kellnerschen Quecksilberprozeß[1] den Apparat von Solvay möglichst getreu nachgeahmt und den Prozeß wissenschaftlich verfolgt. Die Spannung der Kette K-Amalg. | KCl 1 n | Zn-Amalg. beträgt nach Le Blanc[2] 1,095 Volt, und da das Potential des Zinkamalgams gegen H_2 | $^1/_1$ $H^{\cdot}$ = 0,74 ist, so wäre das Potential K-Amalg. | $^1/_1$ KCl = 1,83. Die Chlorelektrode hat das Potential 1,31 Volt, also

K-Amalg. | $^1/_1$ KCl | Cl_2 = 3,14 Volt.

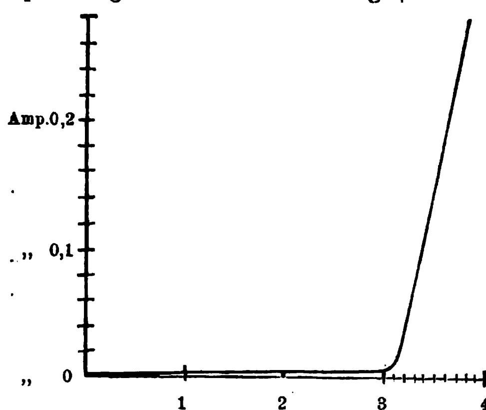


Fig. 53.

Verf. beobachtete das Ansteigen der Stromstärke bei wachsender Spannung und erhielt die Kurve Fig. 53, die bei 3,1 Volt einen deutlichen Knick zeigt. Ist die Anodenflüssigkeit an freiem Chlor gesättigt, so ist

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 552—558.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 5. 473.

die Spannung um 0,4 Volt höher, dazu kommt der Faktor iW, so daß bei technischen Stromdichten (0,08 bis 0,5 Amp./qcm) die Spannung 5 Volt und mehr betragen dürfte. Unterbricht man den Strom, so findet man eine ziemlich lange konstant bleibende Polarisationsspannung von 3,14 Volt.

Bei dem Apparat fanden starke Stromverluste statt, wenn das Chlor bis zur Kathode vordrang, manchmal war die Stromausbeute dann Null. Die Stromverluste an Alkali durch Wasserstoffentwicklung kommen dagegen gar nicht in Betracht. Sind dagegen Aluminium-, Chrom- oder Eisensalze zugegen, so wird die Wasserstoffentwicklung ungleich stärker, wahrscheinlich infolge der Bildung von Lokalelementen. Bei hohen Stromdichten ist die Alkaliausbeute, unabhängig von der Durchflußgeschwindigkeit des Hg, gut, bei ganz niedrigen dagegen ganz schlecht. Zugleich wirkt der Amalgamgehalt an Kalium. Ist derselbe kleiner als 0,012 %, so wird die Depolarisation sehr erheblich, oft 100 %, die Ausbeute schlecht. Über 0,02 % wird die Ausbeute besser, über 0,06 % konstant 90 %. In der Technik ist also hohe Stromdichte vorzuziehen, auch deswegen, weil sich dadurch die Temperatur des Bades erhöht, und dieselbe dadurch weniger aufnahmefähig für das depolarisierende Chlor wird. Die Ausbeute wird aber auch bei niederen Stromdichten gut, wenn man durch ein Diaphragma das Herankommen des Chlors an die Anode verhindert. Als solches dient in der Technik konzentrierte Kochsalzlösung, in der Chlor schwer löslich ist, und die zwischen den Elektroden eingelassen wird; Verf. fand, daß ein Diaphragma aus Wasserglas + HCl oder + NaCl sehr gute Dienste leistet, wenn man ihm durch Sand oder Asbest oder dergl. Halt verleiht. Er erhielt mit solchem Diaphragma bei Stromdichten von 0,04—0,05 Amp./qcm 95—98 % Ausbeute.

Verschiedenes. — Über Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor berichtet F. W. Skirrow.[1] Durch Chlor wird bekanntlich Sauerstoff entwickelt, durch Fluor, welches ein höheres Oxydationspotential hat, entsteht die höher oxydierte Form des Sauerstoffs, das Ozon. Folglich muß auch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor auf oxydierbare Substanzen eine stärkere Oxydationswirkung ausüben als ebensolches Chlor. Verf. schaltet zwei Platinschalen, eine mit Flußsäure-, die andere mit Schwefelsäurelösung gefüllt, beide den zu oxydierenden Stoff enthaltend, hintereinander. Chromsalze werden in der flußsauren Lösung erheblich schneller,

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 33. 25—30.

2—3mal so schnell oxydiert als in der schwefelsauren. Die Ausbeute hängt in beiden Fällen von den sonstigen Versuchsbedingungen ab. Manganosalze geben zunächst kein Permanganat, erst wenn alles Manganosalz beseitigt und in Manganisalz umgewandelt ist, tritt reichliche Permanganatbildung ein, und zwar in ebenfalls 2—3facher Ausbeute in der flußsauren gegenüber der schwefelsauren Lösung. Es bildet sich wahrscheinlich erst MnF_4. Die Ausbeute an Manganisalz fällt in der ersten Zeit der Elektrolyse langsam ab. Sowie aber das erste Permanganat entsteht, steigt die Stromausbeute plötzlich, um dann schnell wieder zu fallen. Kobaltsalze geben nach Coehn an die Anode Co_2O_3 (vgl. S. 353), doch wird durch Schwefelsäurezusatz die Fällung verhindert. Fügt man aber Flußsäure hinzu, so ist die oxydierende Wirkung doch wieder groß genug, um Co_2O_3 zu bilden. Kohlensäure gibt keine Überkohlensäure, was der Auffassung entspricht, daß die Überkohlensäure nicht durch anodische Oxydation, sondern durch Zusammentritt von zwei entladenen HCO'_3-Ionen entsteht. Ebensowenig entsteht Überschwefelsäure oder Wasserstoffsuperoxyd. Benzol und Naphthalin werden in Flußsäure erheblich schneller oxydiert als in Schwefelsäure. Was dabei entsteht, hat Verf. nicht untersucht, jedenfalls aber kein Phenol.

Die elektrolytische Reduktion von Salpetersäure gibt hauptsächlich Ammoniak und Hydroxylamin. Julius Tafel[1] stellte die Bedingungen fest, unter welchen die beiden Stoffe vorzugsweise entstehen, indem er Salpetersäure in Gegenwart von H_2SO_4 kathodisch mit verschiedenem Kathodenmaterial elektrolysierte. Ein Versuch mit 0,4 g HNO_3, 20 ccm 50% H_2SO_4, 10 qdm Kathodenfläche, 2,4 Amp. und Eiskühlung ergab:

Kathodenmaterial	Dauer in Stunden	Ausbeute an			
		NH_2OH	NH_3	N_2O_3	Gas
Blei	2,5	24,7	60	0,8	7,3
„ amalgamiert .	2,5	69,7	16,9	0,1	9,2
Zinn, blank . . .	3	42,9	40,6	0,7	7,3
Kupfer, blank . .	2,5	11,5	76,8	Spur	7,1
„ Schwamm	2,5	1,3	93	Spur	3,4
Silber, blank . .	3	22	47,2	1,5	20

Die einzelnen Versuche, aus denen obige Mittelwerte gewonnen sind, stimmen nicht sehr gut überein, doch aber in der Größenordnung. Andere blanke Metalle gaben als Kathode bei denselben Bedingungen (aber bei 15—20°) eine Hydroxylaminausbeute (Hydroxylaminausbeute bedeutet der in Hydroxylamin verwandelte Teil der reduzierten Salpetersäure in Prozenten der angewandten Menge HNO_3) von:

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 289—326.

Pt	Pd	Ni	C	Cd	Al	Bi	Hg	Amalgame
0	sehr klein	36,8	25,2	39,1	16,8	59,4	66,1	60—70

Wiewohl Hydroxylamin in $H_2SO_4 + HNO_3$ nicht unbeständig ist bei den hier benutzten Temperaturen (besondere Versuche bewiesen das), drückt doch eine hohe Konzentration der Salpetersäure die Hydroxylaminausbeute zurück. Die Schwefelsäurekonzentration muß, um viel Hydroxylaminausbeute zu bekommen, über 40 % sein, wie folgender Versuch mit Bleiamalgamkathoden unter den obigen Bedingungen bei 15° zeigt:

%-Gehalt des H_2SO_4 . .	60	50	40	30	20
Hydroxylaminausbeute . .	80,5	82,0	78,2	32,7	22,2

Wenn man aber nicht die reduzierte Stoffmenge, sondern die Stromausbeute betrachtet, so findet man, daß an Kupferelektroden, die am meisten Ammoniak geben, die langsamste Reduktion stattfindet. Ferner bleibt Hydroxylaminsulfat an Kupferelektroden vollkommen intakt, es wird nicht zu Ammoniak weiter reduziert, während an Bleikathoden Reduktion stattfindet. Wäre also bei der Bildung von NH_3 aus HNO_3 die erste Reduktionsstufe NH_2OH, so müßte dieses an Kupferelektroden erhalten bleiben. Aus dem Verhalten der Kupferelektrode geht deshalb unzweifelhaft hervor, daß die Reduktion dort nicht über das Hydroxylamin führt. Vielleicht ist das Dihydroxylamin, $NH(OH)_2$, Zwischenstufe. Die besten Bedingungen für die Hydroxylamindarstellung sind demnach: amalgamierte Bleikathoden, niedrige Temperaturen, geringe HNO_3-Konzentration in der Kathodenlösung (allmähliches Nachtragen derselben, und zwar etwa 39,5 g HNO_3 für 100 Amp.-Stunden), konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure, letzteres wenn man Hydroxylaminchlorid haben will.

Eine sehr hübsche Zusammenstellung sezessionistischer Vorgänge an Elektroden führte R. Luther[1] in einem Vortrag vor der Bunsen-Gesellschaft vor. Wir geben die in verschiedenen U-Rohren vorgeführten Versuche in Tabellenform wieder.

Elektrolyt	Anodenvorgang	Kathodenvorgang
1. Fehlingsche Lösung	Reduktion zu Cu_2O	Reduktion zu Cu
2. Tartrat und Gold	„ „ Au	—
3. Methylalkohol und Gold	„ „ „	—
4. $NH_3 + KBr + KMnO_4$	„ „ Manganat	—
5. $Na_2CO_3 + Au$	„ „ Au	—
6. $Na_2CO_3 + KMnO_4$	„ „ Manganat	—
7. Nitrat + KJ	Oxydation „ Jod	Oxydation zu Jod

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 645—649.

Verf. gibt zu den einzelnen Erscheinungen folgende Erklärungen. 1) und 2): Weinsäure wird zu Ameisensäure oxydiert, und diese reduziert das Cu-Salz resp. das Au-Salz zu Cu_2O resp. Au. 3): Alkohol wird zu Formaldehyd oxydiert, und dieses reduziert das Gold. 4): Der Strom oxydiert das Bromid zu Hypobromid, dieses oxydiert das Ammoniak zu Hydroxylamin, welches das Permanganat zu Manganat reduziert. 5) und 6): Na_2CO_3 wird zu Perkarbonat oxydiert; dieses zerfällt unter Bildung von H_2O_2, welches das Au oder das $KMnO_4$ reduziert. 7): Anodisch wird Jod abgeschieden, kathodisch wird das Nitrat zu salpetriger Säure reduziert, die dann das Jodion zu Jod oxydiert, also Oxydation von Jodion zu Jod an beiden Elektroden. — Ein weiterer Versuch ist folgender. Ozon hat ein höheres Oxydationspotential, wenn die Elektrode, an die es geleitet wird, vorher mit Wasserstoff gesättigt wird, als wenn sie Sauerstoff enthält. Das kommt daher, weil der Wasserstoff den Sauerstoff aus der Nähe der Elektrode fortnimmt. Dadurch wird aber das Endprodukt, zu dem das Ozon, wenn es oxydierend wirkt, übergeht, weniger konzentriert, folglich die freie Energie der Reaktion vergrößert. Diese Aktivierung des Ozons durch Wasserstoff ist der Aktivierung von Sauerstoff bei der langsamen Verbrennung durch gewisse Stoffe vergleichbar.[1]

Die Eigentümlichkeit, daß höhere Oxydationsstufen stärkere Reduktionsmittel sein können als niedere, hängt mit der Eigenschaft vieler Stoffe mittlerer Oxydationsstufen zusammen, daß sie freiwillig in die höhere und niedere Oxydationsstufe zerfallen oder sich selbst oxydieren. Wasserstoffperoxyd zerfällt freiwillig in Wasser und Sauerstoff. Es ist also während des Zerfalls gleichwertig mit Sauerstoff von hohem Druck, großer, freier Energie, großer Affinität, mit Sauerstoff in statu nascendi. Dasselbe gilt von dem aus Hydroperoxyd freiwillig entstehenden Wasser. Es wird also Wasserstoffperoxyd alle Reaktionen des Sauerstoffs — z. B. auch die Oxydationsreaktionen — a fortiori ausüben können, ebenso a fortiori alle Reaktionen des Wassers, z. B. seine Reduktionsreaktionen. Es wird also ein stärkeres Oxydationsmittel sein können als die höhere Oxydationsstufe, nämlich Sauerstoff, ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedrigere Oxydationsstufe, nämlich Wasser. Diese Überlegungen lassen sich verallgemeinern: Überall, wo eine mittlere Stufe, sei es eine Chlorierungs-, Amidierungs-, Methylierungs-, Hydratisierungs- oder sonst welche Stufe freiwillig in eine höhere und niedrigere zerfällt, sind Aktivierungserscheinungen

1) Bodländer, Jahrb. 5. 103.

denkbar: Chlorierung durch chlorentziehende Mittel, Wasseraddition, durch Wasserentziehung usw.

In der Diskussion äußert Bodländer die Ansicht, daß viele dieser Reaktionen vermutlich durch Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären sind. Es ist z. B. nicht nötig, anzunehmen, daß Ameisensäure eine größere Reduktionskraft hat als Weinsäure, sondern man kommt mit der Annahme aus, daß der Widerstand der Reduktion durch Ameisensäure geringer, also die Reduktionsgeschwindigkeit größer ist als bei der Weinsäure. Ähnlich kann es in den anderen Fällen liegen. Luther entgegnet, daß diese Erklärung an sich für manche Fälle richtig ist, aber in den vorgeführten Fällen nicht zutrifft. Denn Aldehyd sei tatsächlich ein stärkeres Reduktionsmittel als Alkohol, ist z. B. leichter reduzierbar; ferner ist Hydroxylamin nicht nur ein geschwinderes, sondern auch ein stärkeres Reduktionsmittel als Ammoniak, denn es zerfällt freiwillig in Stickstoff und Ammoniak und läßt sich leicht reduzieren. van't Hoff erinnert an eine von ihm gefundene Regel, daß bei der Oxydation von organischen Verbindungen die Fähigkeit zur weiteren Oxydation ansteigt; dies Ansteigen zeigt sich in einfachster Form bei Methan, Methylalkohol, Methylenoxyd, Ameisensäure. Dasselbe tritt ganz regelmäßig auf.

J. Slaboszewicz, Über die Oxydation von Alkohol und Aldehyd.[1] Aldehyd setzt sich nach Canizzaro in alkalischer Lösung freiwillig zu Alkohol und Säure um:



$$2\,CH_3COH + H_2O = CH_3CH_2OH + CH_3COOH + 0{,}7 \text{ cal.}$$

Damit diese Reaktion zustande kommt, muß die freie Energie der Oxydation von Alkohol zu Aldehyd F_1 kleiner sein als die der Oxydation von Aldehyd zu Säure F_2, also $F_2 > F_1$. Dadurch, daß die entstehende Säure in alkalischer Lösung fortgefangen wird, wird F_2 größer, doch geht die Reaktion auch in neutraler Lösung vor sich. Baur[2] fand das Reduktionspotential des Aldehyds mit blanken Elektroden zu 0,23 absolut, Verf. das des Alkohols mit blankem Platin zu — 0,37, mit platiniertem + 0,07. Verf. bestimmte die Potentiale auch in saurer Lösung und fand, daß das Potential des Aldehyds um annähernd 0,2 Volt höher liegt als das des Alkohols. Danach muß, entgegen dem Befund von Dony Hénault[3], bei der Elektrolyse Aldehyd leichter reduziert werden als Alkohol, was der Versuch bestätigte. Dony Hénault hatte bei Zersetzungsspannungsmessungen

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 42. 343—352.

2) Jahrb. 8. 326.

3) Ib. 7. 227.

von Aldehyd nur einen schwachen Knick gefunden. Das liegt vermutlich an der Polymerisation des Aldehyds, das sich dadurch dem Oxydiertwerden entzieht. Verf. wiederholte deshalb die Versuche mit Aldehydlösungen, bei deren Herstellung gewisse Vorsichtsmaßregeln angewendet wurden, um die Polymerisation zu vermeiden. Verf. beschreibt eine Meßanordnung, in welcher das Nullinstrument gleichzeitig als Strommesser dient, mit der er die Zersetzungskurven von Schwefelsäure und Schwefelsäure + 4% C_2H_4O aufnahm. Der Vergleich der Kurven ergab, daß bei der Oxydation des Alkohols nicht nur Aldehyd, sondern auch höhere Oxydationsprodukte entstehen. Bei kleinen Stromdichten kann sich das Aldehyd durch Hinwegdiffundieren leichter der weiteren Oxydation entziehen, so daß man bei kleineren Stromdichten aus Alkohol viel Aldehyd bekommt. Ebenso diffundiert es schwerer aus der rauhen Oberfläche von platinierten Elektroden, so daß an blanken Elektroden mehr Aldehyd entsteht, wie Elbs und Brunner fanden.[1]

Verf. betrachtet zum Schluß die Oxydation von Alkohol mit Ferrocyankalium in saurer und alkalischer Lösung. Die Potentiale sind

	in saurer Lösung	in alkalischer Lösung
Ferrocyankalium . .	— 1,021	— 0,886
Alkohol	— 0,93	+ 0,07
Differenz	0,091	0,956

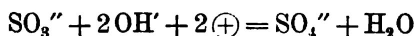
Die Oxydation in alkalischer Lösung erfolgt, wie Dony Hénault fand, momentan. Das läßt sich voraussehen, wenn man mit Nernst die Oxydation als Knallgasreaktion auffaßt (vgl. Fredenhagen, S. 265).

Franz von Hemmelmayr, Über die Elektrolyse des Brechweinsteins.[2] Verf. wendet sich gegen die Behauptung von Marchand[3], daß bei der Elektrolyse des Brechweinsteins ein Antimonoxyd Sb_3O_2 an der Kathode entstehe. Er elektrolysierte mit Platinelektroden unter Kühlung und erhielt schwarzes pulveriges Antimon, welches zur Analyse im CO_2-Strom geglüht wurde. Dabei dürfte aber zweifellos das Antimon von der Kohlensäure oxydiert werden. Verf. fand denn auch in seinem Pulver wechselnde Menge Antimonoxyd, dessen Entstehung er der Einwirkung von Kalilauge auf den Brechweinstein zuschreibt.

1) Jahrb. 7. 490.
2) Monatsheft f. Chem. 23. 262—268.
3) Journ. prakt. Chem. 34. 381.

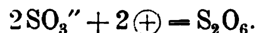
Aus der Kritik einiger Arbeiten aus dem Institut in Zürich in diesem Jahrbuche[1], sowie auch im Chemischen Centralblatt[2] hat sich eine kurze Polemik entwickelt unter dem Titel Zur Elektrolyse geschmolzener Salze zwischen Richard Lorenz[3] einerseits und G. Bodländer[4] und Danneel[5] andererseits. Bodländer weist nach, daß die Versuche von Lorenz und seinen Schülern an geschmolzenen Salzen keinerlei Schlüsse über den Dissoziationszustand der geschmolzenen Salze zu ziehen gestatten. Lorenz gibt die Einwände zum Teil zu, gegen einige Einwände wendet er sich.

Im Anschluß an die Untersuchung über das Steigen des anodischen Potentials einer platinierten Platinelektrode durch längere anodische Polarisation und die Haltbarkeit solcher gesteigerten Polarisationsfähigkeit (S. 278 und 363) haben F. Förster und A. Frießner in einer Arbeit Zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung[6] gefunden, daß man mit solchen vorbehandelten Platinelektroden Oxydationsvorgänge erreichen kann, die an einer frisch platinierten Elektrode nicht geschehen. Bei der Elektrolyse von Sulfit entsteht mit Platinelektroden Sulfat



$$SO_3'' + 2OH' + 2\oplus = SO_4'' + H_2O$$

mit Bleisuperoxydelektroden Dithionat



$$2SO_3'' + 2\oplus = S_2O_6.$$

Letztere Reaktion findet auch an Platinelektroden statt, die vorher in Natronlauge Anoden gewesen sind, und zwar erhielten Verf. fast 50 % Stromausbeute an Dithionat.

Erich Müller und O. Friedberger verfolgten die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma[7] mittels der üblichen Methode von Oettel, indem sie das Diaphragma fortließen und die kathodische Reduktion durch Zusatz von Kaliumchromat zu hindern suchten, und zwar nicht nur in saurer, sondern auch in neutraler Lösung. Kaliumpersulfat läßt sich in saurer Lösung ohne Diaphragma mit einer Stromausbeute von etwa 35 % bei hoher kathodischer Stromdichte darstellen, Ammoniumpersulfat

1) Jahrb. **7**. 228, 270, 387.
2) Chem. Centralbl. **1901** (1) 1189.
3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 385—390; **32**. 235—246.
4) Ib. **32**. 227—234.
5) Ib. **33**. 380.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 2515—2519.
7) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 230—236.

unter Zusatz von Chromat mit einer Ausbeute von 80 %, wenn man von einer neutralen Lösung ausgeht und durch Zusatz von Schwefelsäure das entstehende Ammoniak möglichst neutralisiert. Die so sich ergebende Ausbeute steht der mit Diaphragma zu erzielenden nicht nach, während die Spannung bedeutend niedriger ist (5,9 gegen 8 Volt).

In einer Arbeit über die Elektrolyse des Kaliumkarbonats hat Franz Salzer[1] den Einfluß der Platinierung und der Alkalität auf der Perkarbonatbildung untersucht. Die Perkarbonatbildung verläuft am günstigsten in neutraler Lösung, wird durch einen Überschuß von OH-Ionen und die Anwesenheit von Bikarbonat geschädigt und durch die Platinierung der Anode stets bedeutend herabgedrückt.

J. Walther hat in einer Untersuchung über Synthese der Kohlehydrate und darauf begründete Erklärung der Naturprozesse[2] durch Elektrolyse von kohlensäurehaltigem Wasser Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Fruchtzucker, Rohrzucker usw. synthetisch dargestellt. Die Arbeit ist von so unmöglichen Hypothesen durchsetzt, daß man geneigt ist, mit der Freude über die experimentellen Resultate des Verf. bis zu einer Bestätigung zurückzuhalten.

Elektroanalyse.

Erkennung der Vollständigkeit von Elektroanalysen in gewissen Fällen, von Dauvé.[3] Verf. prüft Kupferlösungen am Schluß der Analyse entweder mit Ferrocyankalium in einem Platinschälchen oder mittels zweier blanker Platinelektroden, die er eintaucht; der gerade noch erkennbare Überzug auf der Kathode ist so schwach, daß er keine merkbaren Fehler verursacht. Ref. glaubt nicht, daß diese Methode irgend einem gewiegten Elektroanalytiker unbekannt ist, nur braucht man nach seiner Meinung mit dem Prüfen nicht so ängstlich zu sein, sondern kann die Parasitelektrode ruhig so viel Kupfer aufnehmen lassen, daß die Färbung sehr deutlich wird; eine kurze Berührung derselben mit der Anode der Elektrolysierzelle bringt das Kupfer von der Elektrode sofort wieder zum Verschwinden.

Weiter beschreibt Dauvé eine bequeme Vorrichtung zum Waschen bei der Elektroanalyse, ohne den Strom zu unterbrechen.[4] Diese Methode besteht darin, daß man durch einen Heber

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 900—903.
2) Chem. Ztg. **26**. 763—771.
3) Journ. Pharm. Chim. (6) **16**. 371—372.
4) Journ. pharm. Chem. (6) **16**. 300—301.

die Flüssigkeit ablaufen und gleichzeitig destilliertes Wasser zulaufen läßt. Diese „Methode" ist wohl ebenfalls in keinem analytischen Laboratorium unbekannt.

B. Neumann, Elektroden für Elektrolyse.[1] Es werden verschiedene Elektrodenformen besprochen; Verf. zieht Platinnetzelektroden allen anderen vor und zwar wohl mit Recht.

G. Arth, Analyse électrolytique.[2] Es werden die Arbeiten von Bindschedler über Hg, von Brunck über Bi, und von Moltke-Hansen über Blei und Mangan besprochen.

Beobachtungen über die elektroanalytische Abscheidung von Kupfer und Zink von Edgar F. Smith.[3] Die Versuchsbedingungen des Verf. sind: Kaliumzinksulfat 0,2 g Zink; Natriumacetat 1 g; Essigsäure (99 %) 0,3 ccm; Wasser bis zum Volumen von 150 ccm; Kathodenoberfläche (Silber in Platinschale) 100 cm²; Stromdichte 0,36 — 0,7 Amp./100 cm²; Spannung 4 steigend bis 5 Volt; Temperatur (vorher anwärmen) 65°; Zeit 2 Stunden.

Auf diese Weise erhielt Verf.

Zink gef.	0,2006	0,1997	0,1866	0,1879
Zink ber.	0,2002	0,2000	0,1862	0,1883

Wenn an einer reinen Silberelektrode kein Zink mehr erscheint, werden einige Tropfen Ammoniak zugesetzt, und noch weiter elektrolysiert bis zum Verschwinden der Ferrocyanreaktion. (Der Zeitpunkt, wo der Ammoniakzusatz vorteilhaft ist, verrät sich durch Auftreten von Bläschen im Elektrolyten). Man hebert ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und hat dann einen fest haftenden hellgrauen Niederschlag frei von Schwamm. Anwendung der Methode auf Zinkblende ergab in Übereinstimmung mit der gravimetrischen Bestimmung, aber in sehr viel kürzerer Zeit 66,62 und 66,56 % Zink. Fremde Metalle schaden außer Eisen nicht, letzteres fällt aber beim Erwärmen als basisches Acetat und wird abfiltriert.

Um Kupfer in Erzen zu bestimmen, braucht man nicht, wie es gewöhnlich geschieht, erst mit H_2S zu fällen, den Niederschlag aufzulösen und zu elektrolysieren. Man löst das Mineral auf, verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser und etwas Schwefelsäure auf und elektrolysiert; Gesamtverdünnung 150 ccm; konzentrierte Schwefelsäure 10 ccm; Temperatur 60 — 70°; Stromdichte 0,008 — 0,1 Amp./cm²; Spannung 2 — 3 Volt; Zeit 1 Std. 30 Min. Verf. fand so im Chalco-

1) Chemiker-Ztg. 26. 619 – 620.
2) L'Éclairage électrique 32. 153 — 155.
3) Journ. am. chem. Soc. 24. 1073 — 1076.

pyrit 33,2, 33,41, 33,31, 33,37, 33,37 % Cu. Die Flüssigkeit hebert man ab, neutralisiert mit Ammoniak, fügt Ammoniumoxalat zu, und elektrolysiert mit 0,005—0,01 Amp./cm² Stromdichte bei 40—65°. Verf. fand in Chalcopyrit 30,10 und 30,17 % Eisen. Man kann auch das Kupfer direkt aus der ammoniakalischen Lösung fällen, indem man den entstandenen Eisenhydroxydniederschlag in der Flüssigkeit läßt. Nur darf man dann keine Platinschale nehmen, weil das Kupfer eisenhaltig wird, wenn das Eisenhydroxyd darauf liegt, sondern einen Platinzylinder, der in ein Becherglas taucht. Übrigens ist es nach Erfahrung des Referenten praktisch, in solchen Fällen, wo der Kupferniederschlag wegen der Anwesenheit größerer Mengen anderer Metalle schwammig oder eisenhaltig wird, zweimal zu elektrolysieren. Man macht die Platinschale, in der das Eisenhydroxyd ruhig auf dem Boden liegen bleibt, zur Anode und die Platinspirale zur Kathode. Wenn sich alles Kupfer auf letzterer glatt abgeschieden hat, so wägt man direkt, ist es dagegen schwammig geworden, was meistens eintritt, so hebt man die Spirale in eine andere Platinschale, und macht sie zur Anode, die Schale aber zur Kathode. Verluste treten bei diesem Verfahren nicht merklich ein.

Die Elektroanalyse des Quecksilbers nach der Vorschrift von Neumann in seinem Buche über Elektroanalyse gibt, wie E. Bindschedler[1] mitteilt, zwar tadellose, aber keine quantitativ richtigen Niederschläge, sowohl die Methode in schwefelsaurer wie die in cyankalischer Lösung. Aus schwefelsaurer Lösung erreicht man erst nach siebenstündiger Elektrolyse vollständige Fällung. Die cyankalische Methode gibt sehr unregelmäßige, allemal aber zu niedrige Resultate, trotzdem im Elektrolyten oft kein Hg mehr nachzuweisen ist. Der Fehler liegt in der Angabe der Stromdichte. Man bekommt gute Resultate, wenn man sich mit der Stromdichte zwischen 0,03 und 0,1 Amp. hält bei etwa 40°. Erwärmt man zu hoch, z. B. auf 60°, so verdampft Quecksilber an den Stellen der Schale, wo dasselbe durch Verdampfen der Lösung mit der Atmosphäre in Berührung tritt. Verf. konnte die Verdampfung direkt nachweisen. Eine trockene, mit Hg überzogene Platinschale gab in einer Stunde bei 60° im Trockenschrank 6,4 mg ab. Man tut also gut, das verdunstende Wasser während der Elektrolyse fortwährend zu ersetzen.

Die elektrische Bestimmung von Vanadium[2] nach P. Truchot geschieht in Form von Oxyd. Man elektrolysiert eine mit wenig

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 329—332.

2) Annal. chim. anal. appl. 7. 165—168.

Ammoniak versetzte Natriumvanadatlösung bei 85—90° mit 2—2,5 Volt und etwa 0,04 Amp./qcm 8—10 Stunden lang. Die Flüssigkeit darf 0,06—0,25 g V_2O_5 pro Liter enthalten. Während der Elektrolyse ersetzt man die verdampfende Flüssigkeit. Der aus einem Gemisch verschiedener Oxydhydrate bestehende braune Niederschlag läßt sich (nach Waschen mit Wasser und Alkohol) durch Erwärmen leicht zum Schmelzen bringen, wobei er quantitativ in rotgelbes V_2O_5 übergeht. Ist der Niederschlag nach dem Erstarren noch grünlich oder bläulich, so muß man das Schmelzen wiederholen.

Wenn Molybdän zugegen war, so scheidet sich dieses als Sesquioxyd mit aus, wird aber durch Glühen in Molybdänsäure überführt, als welches es sich bei Rotglut verflüchtigt. Man kann so die beiden Metalle nebeneinander bestimmen.

A. F. Linn bearbeitete die Elektrolytische Abscheidung von Blei aus phosphorsaurer Lösung.[1] Versetzt man eine Bleinitratlösung, die etwa 0,1 g Blei enthält, mit Dinatriumphosphatlösung und 12—14 ccm Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,71, so scheidet sich das Blei in 12—14 Stunden mit einem Strom von 0,003 Amp. 3 Volt bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ ab. Der Niederschlag ist oft schwammig, doch läßt er sich auch dann bequem auswaschen. Man wäscht mit heißem Wasser ohne Stromunterbrechung aus und mit Alkohol und Äther nach.

Zur Wismutbestimmung löst O. Brunck[2] das Metall oder das Salz in so viel Salpetersäure, daß gerade das Ausfallen basischen Salzes vermieden wird. Ist Schwefelsäure zugegen, so braucht man dazu sehr viel Salpetersäure. Man darf aber die Salpetersäure nicht zu stark wählen, weil sich das Metall dann in kleinen spröden Nadeln abscheidet, auch leicht Superoxyd an der Anode auftritt. Man elektrolysiert die fast zum Sieden erwärmte Flüssigkeit bei 2 Volt und läßt während der Elektrolyse abkühlen. Die Stromdichte richtet sich nach dem in 100 ccm Flüssigkeit vorhandenen Wismut; sind bis zu 0,1 g vorhanden, so nimmt man 0,5 Amp., bei weniger als 0,05 g Bi nur 0,1 Amp. Nach zwei Stunden etwa, wenn die Abscheidung beendigt ist, zieht man die Elektroden, die mit der Stromquelle verbunden bleiben, heraus, taucht sie in Wasser und elektrolysiert kurze Zeit weiter. Die Methode gibt sehr gute Werte. Die gleichzeitige Abscheidung von Blei an der Anode läßt sich nicht durchführen, weil mit dem Bleisuperoxyd stets Wismutsuperoxyd ausfällt.

---

1) Journ. am. chem. Soc. **24**. 435—439.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 1871—1873.

Hell hat mit der Methode von Vortmann, Wismut auf elektrolytischem Wege zu bestimmen sehr gute Erfahrungen gemacht.[1] Mischt man zu der Wismutlösung eine Quecksilberlösung, so daß etwa fünfmal so viel Hg vorhanden ist als Bi, so scheidet sich das Wismutamalgam gut haftend und beide Metalle quantitativ enthaltend an der Platinschale ab.

Um Kupfer im Eisen zu bestimmen löst H. Koch[2] 100 g Stahlspäne in 200 ccm H_2SO_4 (30° Bé) in der Kälte, gibt nach beendeter Reaktion weitere 200 ccm der Säure zu und setzt nach vollendeter Lösung Wasser zu. Das ungelöst bleibende Kupfer wird durch einen Doppelfilter abfiltriert, geglüht, in Salzsäure gelöst und elektrolytisch bestimmt.

Zur Bestimmung von Metallspuren in Nahrungs- und Genußmitteln zerstören L. Medicus und Chr. Mebold[3] die organische Substanz durch Kochen mit Schwefelsäure, doch ohne den die Zerstörung beschleunigenden Quecksilberzusatz, um die Trennung von dem Hg später zu vermeiden. Um Zink zu bestimmen, wird die Schwefelsäure abgeraucht, der Rest aufgelöst und mit Cyankalilösung elektrolysiert. Kupfer läßt sich direkt aus der schwefelsauren Lösung abscheiden. Bei Zinn dauert die Zerstörung durch Schwefelsäure ohne Quecksilbersalzzusatz zu lange, man bekommt auch das Zinn nach dem Abrauchen des H_2SO_4 nicht wieder in Lösung. Man zerstört deshalb die organischen Bestandteile mit Quecksilberzusatz, dampft nicht vollkommen ein, fällt aus der wieder verdünnten Lösung das Hg mit H_2S und elektrolysiert das Filtrat aus schwefelammoniakalischer oder Ammonoxalat enthaltender Lösung. Bei Blei wird die schwefelsaure Lösung fast zur Trockne verraucht, Ammoniumacetat und Ammoniak zugesetzt und das Blei mit H_2S gefällt. Der in Salpetersäure aufgelöste PbS-Niederschlag wird dann elektrolysiert, und das Pb als Superoxyd gewogen. Quecksilber wird dadurch bestimmt, daß man die Säure bis auf ca. 5 ccm abdampft, verdünnt und elektrolysiert. Die Methoden wurden an Fleisch, Brot, Mehl und Apfelschnitten ausprobiert.

Für toxologische Untersuchungen (Anwendung bei Untersuchungen von Harn, Eingeweiden, Muskeln, Knochen usw.), bei denen wegen der Gegenwart organischer Stoffe die Bleibestimmung oft Schwierigkeiten macht, schreibt G. Meillière in einer Arbeit

1) Württ. Bezirksverein d. Ver. Deutsch. Chem. v. 13. Dez. 1901.
2) Zeitschr. anal. Chem. 41. 105—107.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 690—694.

Nachweis und elektrolytische Bestimmung des Bleies, verschiedene Anwendungen[1] Zusatz von Kupfersalz vor. Der nunmehr erzeugte Schwefelwasserstoffniederschlag enthält alles PbS. Er wird aufgenommen und elektrolysiert mit großer Anode und kleinerer Kathode mit 8—10 Amp./qcm. (?). Ist das Sulfidgemenge wegen kolloidaler Beschaffenheit nicht gut filtrierbar, so hilft diesem Übelstand eine Erzeugung von $BaSO_4$ in der Flüssigkeit ab.

Auf Grund ihrer auf S. 353 besprochenen Arbeit haben A. Coehn und M. Gläser eine analytische Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel ausgearbeitet.[2] Um Kobalt quantitativ anodisch abzuscheiden, muß man verhindern, daß es sich kathodisch als Metall niederschlägt; da Wasserstoff sich um nur 0,22 Volt leichter entlädt, darf man nicht zu hohe Stromdichten wählen, oder man muß an der Kathode einen Prozeß vor sich gehen lassen, der bei noch niederer Spannung stattfindet, als die $H^{\cdot}$-Entladung, z. B. Chromat zusetzen. Aus einer Lösung mit 0,0807 g Co, 0,1—0,2 g $K_2Cr_2O_7$, 3—4 g K_2SO_4 (zur Erhöhung der Leitfähigkeit) und 500 g H_2O fiel bei einer Spannung von 2,3—2,4 Volt und 0,10—0,15 Amp. in zehn Stunden das Kobalt quantitativ als Superoxyd aus. Wird die Superoxydschicht zu dick, so verlangsamt sich, wie bei MnO_2, die Abscheidung. Man tut deshalb gut, mit den Anoden, als welche man am besten Platindrahtnetz wählt, zu wechseln. Da Nickel aus solcher Lösung kein Oxyd bildet, kann man in derselben eine Trennung erreichen. Man benutzt praktisch zwei Platindrahtnetzanoden, die man abwechselnd einsetzt und von dem Niederschlag durch Auflösen befreit. In dem gelösten Kobaltoxyd kann man dann das Kobalt nach der gewöhnlichen kathodischen Methode bestimmen. Die Resultate waren

Angewendet	0,0388	0,0254	0,0846	0,0592	0,0423	0,0254 g Ni
	0,0807	0,0484	0,0807	0,0807	0,0807	0,0807 g Co
Gefunden	0,0801	0,0473	0,0812	0,0817	0,0814	0,0826 g Co
Differenz	—0,0006	—0,0011	+0,0005	+0,0010	+0,0007	+0,0019

Der Niederschlag schloß stets etwas Nickelsulfat ein. Durch Wiederholen kann man auch dieses trennen. Die Methode ist, wie man sieht, noch nicht sehr genau, dürfte sich aber noch vervollkommnen lassen.

Die Methode von E. Müller zur quantitativen Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor durch Elektrolyse[3] beruht darauf, daß Jodid bei Gegenwart von einem löslichen Chromat in

1) Journ. Pharm. Chim. (6) **16**. 465—469.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem, **33**. 9—24.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 950—954.

alkalischer Lösung durch den Strom vollständig in Jodat übergeführt wird bei einer Spannung, bei welcher Bromid und Chlorid noch nicht zu Halogensauerstoffsalzen oxydiert werden. Das gebildete Jodat wird mit Thiosulfat titriert und die Thiosulfatmenge, die durch das in bekannter Menge anwesende Chromat verbraucht ist, in Abzug gebracht. Das Chromat, auch bei kleinen Zusätzen, verhindert die Reduktion an der Kathode; bei den benutzten Spannungen findet noch keine Perjodatbildung statt; die Platinkathode ist stets frisch zu platinieren. Mit 1,6 Volt bildet sich in bezug auf Alkali 0,1—0,01 normaler Lösung kein Bromat, wohl aber wird alles Jodid in Jodat verwandelt. Zur Analyse wurden folgende Lösungen gebraucht:

1. Kaliumchromatlösung 1 ccm = 10,6 ccm $^1/_{100}$ n Thiosulfatlösung.
2. Normal Kalilauge.
3. Lösung von Jodkalium 1 ccm = 9,13 ccm $^1/_{100}$ n $AgNO_3$-Lösung

Zur Bestimmung des Jods ohne Gegenwart anderer Halogene wurde gemischt: 2 ccm Lösung 1, 1 ccm Lösung 2, 10 ccm Lösung 3, 90 ccm Wasser. Dauer der Elektrolyse 20 Stunden, Spannung 1,6—1,61 Volt. Titration mit Thiosulfat ergab 0,11594 und 0,11632 Jod statt 0,1158. — Gegenwart von Chlor: 2 ccm Lösung 1, 1 ccm Lösung 2, 1 ccm Lösung 3, 100 ccm gesättigte Kochsalzlösung. Dauer 20 Stunden, Spannung 1,59—1,6 Volt. Resultat 0,01163 und 0,01167 statt 0,01158. — Bei Gegenwart von Brom: 2 ccm Lösung 1, 1 ccm Lösung 2, 1 ccm Lösung 3, 100 ccm normaler Bromkaliumlösung. Dauer 22 Stunden, Spannung 1,6—1,61 Volt. Resultat 0,01158 und 0,01170 statt 0,01158. — Die Reagentien sind vorher zu prüfen, ob sie nicht etwa mit H_2SO_4 und KJ Jodabscheidung geben, was die Alkalilaugen des Handels oft tun. Die Anode muß vollständig eintauchen, da Jod, wenn es unmittelbar an der Oberfläche abgeschieden wird, leicht verdampft. Die Eintrittsstelle des Zuführungsdrahtes in die Flüssigkeit ist also in Glas einzuschmelzen. Erdalkalien sind vorher zu entfernen, da sie die Anode leicht mit Hydroxyd bedecken. Brom und Chlor konnten bisher auf gleiche Weise nicht voneinander getrennt werden. Wenn auch die Genauigkeit dieser Methode diejenige der elektroanalytischen Metallbestimmungsmethoden nicht erreicht, so ist doch dieses für technische Bestimmungen häufig genügende Resultat der Versuche höchst interessant.

Quantitative Trennung von Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure von Th. W. Richards und Silney Kent Singer.[1] Beide Säuren sind in undissoziiertem Zustande flüchtig, ihre Ionen aber

1) Am. chem. Journ. 24. 205—209.

nicht. Da Salzsäure sehr viel stärker dissoziiert ist als Cyanwasserstoffsäure, so ist anzunehmen, daß aus einer verdünnten Lösung, in der die Dissoziation der HCl so gut wie vollständig ist, durch Kochen die HCN ausgetrieben werden kann, während die Salzsäure zurückbleibt. Verff. arbeiteten diese Methode aus, um Kaliumcyanid in bezug auf seine Verunreinigung an Chlorid zu untersuchen. Das Cyanid wurde mit Schwefelsäure gekocht, und das entweichende Wasser fortwährend ersetzt. Die Blausäure wurde aufgefangen. Bei sehr geringen Chlormengen, wie z. B. im technischen KCN, genügt zweistündiges Kochen, um die Blausäure auszutreiben, längeres Kochen schadet nicht, es entweicht keine Salzsäure. 1,25 g KCN wurde auf 400 ccm verdünnt und 5 ccm H_2SO_4 zugefügt. Ist aber mehr KCl vorhanden, so muß man länger kochen, wahrscheinlich weil sich Doppelsalze bilden. Sehr genau ist die Methode übrigens nicht, denn einige Prozent Fehler zeigen die meisten angegebenen Analysenresultate auch bei längerem Kochen. Die Blausäure wird im Destillat bestimmt oder aus der Differenz von AgCl + AgCN und AgCl berechnet.

W. Lange, zur Elektrolyse von Kupfersulfat als Grundlage der Acidimetrie.[1] Verf. behauptet, daß Kupfer aus reinen Kupfersulfatlösungen stets schwammig abgeschieden werde und somit unwägbar sei, so daß man auch die Titerstellung der zurückbleibenden Schwefelsäure nicht bestimmen könne. Bei Zusatz von HNO_3 aber soll sich das Kupfer besser abscheiden. Das HNO_3 soll dabei glatt zu NH_3 reduziert werden, das man dann nach der Elektrolyse bei der Titration in Rechnung setzt. Dazu muß man natürlich den Wirkungswert der zugesetzten Salpetersäure kennen. Wäre es nun nicht praktischer, diese Salpetersäure von bekanntem Titer direkt als Grundlage zu benutzen?

Dauvé, Darstellung von titrierter Schwefelsäure mittels Elektrolyse.[2] Verf. hält die Titerstellung der Schwefelsäure durch Elektrolyse von $CuSO_4$ für ungenau, da der Kupferniederschlag nicht der zurückbleibenden Schwefelsäure genau entspreche.

Zur osmotischen Analyse des Harns von Anton Steyrer.[3] Verf. zeigt, daß man sich durch Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen ein sehr gutes Bild von dem Salzgehalt des menschlichen Harns machen kann, und somit chemische Analysen sparen kann. Die elektrische Leitfähigkeit des Harns gesunder Menschen schwankt zwischen $1,38 \cdot 10^{-6}$ und $3,26 \cdot 10^{-6}$, die Gefrierpunkte zwischen 0,93

1) Zeitschr. anal. Chem. **41**. 609—610.
2) Journ. pharm. Chim. (6) **16**. 65—66.
3) Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **2**. 312—335.

und 2,08°. Gefrierpunktserniedrigung $\varDelta$ und Dichte D stehen miteinander in der Beziehung $\frac{\varDelta}{D-1} = 75$.

Mineralwasseranalyse. — Recht zeitgemäß und zugleich amüsant für die nicht Betroffenen ist ein literarischer Feldzug, den M. Roloff mit ebensoviel Humor wie logischer Schärfe gegen die Versuche unternommen hat, die physikalische Chemie der Reklame für Bäder und Naturheilanstalten nutzbar zu machen. Ein ähnliches Thema behandelt Meyerhoffer. Wir geben den Inhalt dieser Arbeiten nach der vorzüglichen Zusammenstellung von F. Jüttner[1] wieder, der eine Anzahl eigener Erfahrungen auf demselben Gebiete eingeflochten hat.

M. Roloff wendet sich in dem Aufsatz: Kritisches über die physikalische Analyse der Mineralquellen[2] gegen die Art und Weise, in der übereifrige Balneologen die physikalische Chemie bei Brunnenuntersuchungen mißhandeln, sowie gegen die hiermit zusammenhängende schwindelhafte Reklame, zu welcher manche Badeverwaltungen die wirklichen oder angeblichen Resultate der genannten Wissenschaft ausbeuten. So findet man z. B. in der Bäderliteratur von A. Winkler, Brunnenarzt in Bad Nenndorf, die Meinung vertreten, daß nur die natürlichen Mineralquellen die Salze dissoziiert enthalten, nicht die künstlichen Salzlösungen. Ein weiteres Beispiel ist die Schrift des Badearztes C. Gager, Bad Gastein. Dort wird als „der ganz besondere Vorzug Gasteins" die hohe Leitfähigkeit seiner Quellen hervorgehoben; sie ist nämlich 6,1 mal so groß als die des destillierten Wassers, also kleiner als die des Leitungswassers; das bleibt aber natürlich unerwähnt. In den bedeutenden elektrischen Spannungen seiner Ionen, von deren Verhältnis zu den „Molekülen" und den „fixen Bestandteilen" Gager nur eine nebelhafte, wenn überhaupt eine Vorstellung besitzt, wird nun gerade die spezifische Heilwirkung des Gasteiner Wassers begründet gesehen, während gerade sein sehr geringer Gehalt an gelösten Stoffen (dem die für natürliche Wässer selten kleine elektrische Leitfähigkeit entspricht) ein Charakteristikum dieser Quellen ist. — Roloff bespricht ferner die physikalisch-chemischen Brunnenuntersuchungen von H. Köppe, der dieselben zuerst in Aufnahme gebracht hat, und zwar erstlich seine Analyse des Liebensteiner Stahlwassers. Hier kommt Köppe zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß in dem Heilquell „noch Stoffe vorhanden sind, welche durch die übliche chemische Analyse

1) Zeitschr. f. Elektroch. **9**. 185—189 (1903).
2) Zeitschr. f. angew. Chem. **15**. 964—971, 994—1004.

nicht mitbestimmt wurden", und zwar soll deren Menge 10% des Gesamtgehaltes an Salzen und Kohlensäure betragen. Verf. prüft nun die Begründung dieser schweren Anklage gegen die analytische Chemie sehr eingehend nach und weist in ihr zahlreiche grobe Verstöße gegen die Theorien der physikalischen Chemie nach; der experimentelle Befund ist ohne jede abenteuerliche Annahme völlig aufklärbar. Um letzteres direkt zu zeigen, gibt Verf. eine Methode an, um auch bei einer komplizierten Salzlösung Leitfähigkeit, sowie Gesamtmolekülzahl und also Dissoziation vorauszuberechnen. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit $\varkappa$ gaben schon Kohlrausch und Holborn im „Leitvermögen der Elektrolyte" eine Rechnungsweise an, indem sie additive Ionenbeweglichkeiten l als Funktionen der Konzentration η einführten, so daß dann $\varkappa = \Sigma l \eta$ ist. Diese ziemlich ungenaue Formel wird nun, um die Beeinflussung der Dissoziation zu berücksichtigen, von Roloff dahin verbessert, daß er die Beweglichkeit l nicht für die zugehörige Konzentration η, sondern für den um die halbe Gesamtzahl aller als einwertig gerechneten Anionen oder Kationen vermehrten Wert aufsucht — ein Verfahren, das er später begründen will und das hier nach seiner Behauptung keinen Fehler $>1\%$ ergibt. Durch Division der einzelnen l durch das jeweilige l_∞ folgt dann der Dissoziationsgrad α, durch Multiplizieren des letzteren mit der Konzentration η die Menge der betreffenden Ionen; der Rest von η stellt die Anzahl der in Molekülen gebundenen Ionen dar. Auch sonst wurden noch manche Korrektionen angebracht, so betreffs der Bindung an ein- oder zweiwertige Ionen, Hydrolyse, Temperaturkoeffizient der Dissoziation und Vermehrung der Reibung.

Auf die angeführte Weise berechnete Roloff die physikalisch-chemischen Daten des Liebensteiner Wassers für verschiedene Zustände desselben (nach längerem Kochen, der überschüssigen CO_2 bis zum Beginn einer Trübung beraubt usw.) und fand bei sorgsamer Berücksichtigung aller Nebenumstände immer ausreichende Übereinstimmung mit Köppes Zahlen. Ferner stellte Verf. sich das Mineralwasser aus Salzen künstlich zusammen — auch hier in mehreren Zuständen — und fand auch dabei Übereinstimmung. Die rätselhafte Analysendifferenz insbesondere, die Köppe durch die Annahme unbekannter Stoffe erklärte, findet ihre Deutung dadurch, daß dieser einen bestimmten Zustand des Brunnens für frei von CO_2 hielt, während noch beträchtliche Mengen des Gases vorhanden waren.[1]

1) Auch Jüttner gab vor einiger Zeit in ähnlichem Sinne eine kurze Kritik der genannten abenteuerlichen Folgerung Köppes, sowie überhaupt seiner einschlägigen Ansichten (s. Deutsche Medizinische Wochenschrift 1902, Nr. 2). In

Als zweite, von Köppe 1898 ausgeführte Analyse wird die des Seltersprudels Auguste Viktoria zu Selters, der auch in verschiedenen Zuständen untersucht wurde, eingehend besprochen. Roloff gibt wieder seine theoretische Berechnung von Gefrierpunktsdepression und Leitfähigeit, stellte ferner die dem Brunnen entsprechenden Lösungen her und untersuchte sie experimentell, wobei sich gute Übereinstimmung zeigte. Auch Köppes Depressionsmessungen stimmen hiermit; die von ihm ermittelten Leitfähigkeiten sind hingegen sämtlich um etwa 20% zu klein. Die Kohlensäureverhältnisse sind auch hier von Köppe ganz verkannt worden.

Ferner diskutiert Roloff die jüngst (1902) von Köppe unternommene Analyse der Szinye-Lipoczer Salvatorquelle. Auch hier gibt die eine Köppesche Leitfähigkeitsbestimmung ein um 25% zu kleines Resultat; im übrigen passen sich die experimentell gefundenen Zahlen immer gut der richtig angewandten Theorie an, während Köppe dieselben oder ähnliche wissenschaftliche Verstöße wie oben begeht.

Weiter wendet sich Roloff zur Besprechung der physikalisch-chemischen Analyse des Oberbrunnens in Bad Salzbrunn, der von Jüttner und H. Kionka gemessen wurde. Auch hier gibt Roloff seine theoretische Berechnung und gut stimmende Zahlen für eine Nachbildung des Brunnens. Roloff hat andere Leitfähigkeitswerte gefunden als Jüttner und Kionka. Jüttner hat jedoch später die Brunnen nachgemessen und findet seine alten Werte wieder. Jüttner glaubt, daß sowohl die Abweichung der verschiedenen Messungen, wie die zwischen dem Befund und der Berechnung aus der Analyse ihren Grund darin haben, daß die Zusammensetzung des Brunnens im Laufe der Zeiten variiert.

Ferner behandelt Roloff in analoger Weise den Rhenser Sprudel, der von Hintz chemisch und unter Assistenz von Grünhut physikalisch-chemisch untersucht wurde. Die Gefrierpunktsbestimmungen der genannten Autoren ergaben hier für das ausgekochte Wasser ein Mehr von einer beträchtlichen Anzahl von Molen, das nach Roloffs Meinung vielleicht auf einem Messungsversehen (von 0,03° C) beruht. Hintz und Grünhut machen jedoch neue Hypothesen zur Erklärung, z. B., daß „die Hydrolyse der Karbonate in Gegenwart anderer Salze erheblich über das Maß hinaus gesteigert ist, das wir

seiner Entgegnung (Therapeutische Monatshefte 17. Heft 8, 1902) spricht Köppe dann bereits von einer „Durchforschung der Verhältnisse . . . unter voller Anerkennung der chemischen Analysenresultate", und sieht seinen Irrtum bezüglich der neuen Stoffe im Liebensteiner Wasser halb und halb ein.

in ihren reinen Lösungen beobachten". Im Falle des natürlichen Sprudels ferner wurde die Depression des Gefrierpunktes von Hintz und Grünhut auch zu groß gefunden, wahrscheinlich ebenfalls infolge eines Meßfehlers. Sie nehmen jedoch zur Erklärung an, daß die H_2CO_3 wegen der Anwesenheit der Salze „wider Erwarten stark dissoziiert sei", nämlich zu etwa 40%, während doch die Gegenwart von Karbonaten gerade die Ionisation der Kohlensäure herabdrücken muß.

Zum Schluß spricht sich Roloff über den Nutzen physikalischer Analysen der Mineralquellen überhaupt aus. Das Ergebnis derselben könne man — im Gegensatz zu Köppes Ansicht — im allgemeinen bedeutend genauer vorausberechnen, und „die ganze physikalisch-chemische Analyse ist ein Luxus". Freilich muß man, bevor man dies einsieht und zugibt, sich darüber klar sein, daß auf Grund der Theorie der verdünnten Lösungen Mineralwässer niemals von Salzlösungen verschieden sein können, und die Unmöglichkeit verstehen, daß zwei chemisch-identische Lösungen noch physikalische Unterschiede aufweisen können. So fallen die Behauptungen von Winckler, Ewald u. A., daß sich die Gruppierung der Säuren und Basen zu Salzen in der Quelle nicht bestimmen lasse und daher in der willkürlichen Zusammensetzung dieser bei Herstellung künstlicher Wässer deren Verschiedenheit begründet sei, in sich zusammen. Der Mineralwasserfabrikant erhält also identisch dieselbe Lösung, wenn er nur die gleichen Ionenmengen hineinbringt, gleichviel, in welcher Kombination. „Die physikalische Analyse wird überhaupt die Hoffnungen aller Leute enttäuschen, welche aus Geschäftsrücksichten wünschen, daß mit ihrer Hilfe Unterschiede zwischen Lösungen derselben chemischen Zusammensetzung nachgewiesen werden".

Wenn ferner Köppe behauptet, daß „Mengen, für welche die chemische Wage nicht ausreicht, durch physikalisch-chemische Methoden nachweisbar sind", so ist festzustellen, daß dieses höchstens für Leitfähigkeitsmessungen unter ganz bestimmten Voraussetzungen gilt, nie aber für Gefrierpunktsmessungen, selbst bei präzisester Ausführung. Demnach scheint dem Verf. „der Nutzen der physikalisch-chemischen Analyse der Mineralwässer bisher sehr übertrieben worden zu sein", und „von einer ‚notwendigen Ergänzung' der chemischen Analyse ist vorläufig noch keine Rede". Vielmehr bringt die Einführung der physikalischen Untersuchung große Gefahren mit sich; den Nichtfachleuten „werden falsche Ideen von rätselhaften Substanzen und spiritistisch-chemisch geheimnisvollen Reaktionen und Kräften in den Kopf gesetzt", und infolgedessen „ist die physikalische Chemie

auf dem besten Wege, zur Schutzheiligen der Mineralwasserreklame zu werden“.

In denselben Zusammenhang gehört ein Vortrag von W. Meyerhoffer: Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen.[1] Der Vortrag gibt zuerst eine kurze Skizzierung der Lehre vom osmotischen Druck und der Ionentheorie in einfacher, allgemeinverständlicher Darstellungsweise. Auf dieser Grundlage wird dann die Analyse der Mineralwässer diskutiert, indem der Karlsbader Sprudel als Beispiel verwandt wird. Statt die analytischen Daten willkürlich zu Salzen zusammenzustellen, ist es zweckmäßig, wie von Than schon 1865 vorgeschlagen und 1890 nach Aufstellung der Ionentheorie wiederum betont hat, allein die durch die Analyse wirklich gefundenen Elemente oder Radikale, wie K, CO_3, SO_4, anzugeben, d. h. die Ionen des Mineralwassers.[2] Diese Schreibart ist jetzt schon recht gebräuchlich geworden. Sie gibt zwar auch durchaus nicht den tatsächlichen Zustand der Lösung genau wieder, da ja die Dissoziation nie vollständig, ja bei hochkonzentrierten Quellen, wie den Bitterwässern, recht unvollständig ist; doch kommt sie der Wahrheit im allgemeinen viel näher als die ältere Darstellungsart. Neue Schwierigkeiten entstehen bei den Säuerlingen, wenn die freie, nicht an die Monokarbonate gebundene Kohlensäure untergebracht werden soll. Gewöhnlich wurde hier die Kohlensäure in zwei Teile zerlegt: den einen, den sog. „halbgebundenen“ Teil, wählte man in molarer Konzentration gleich der Menge der in der Lösung vorhandenen Gramm-Ionen CO_3'', so daß er die Karbonate zu Bikarbonaten machte; den Rest betrachtete man als „freie“ CO_2. Wie nun die Arbeiten Bodländers zeigen, ist es gestattet, bei CO_2-reichen Quellen die gebundene Kohlensäure mit guter Annäherung als HCO_3' anzunehmen, d. h. die Menge des CO_3'' zu vernachlässigen; es reduzieren sich also die ursprünglich drei Posten für Kohlendioxyd auf zwei: HCO_3' und freie CO_2. Zusammenfassend bemerkt Verf. dann über die Analyse überhaupt, „daß wir heute noch nicht in der Lage sind, exakt den Zustand der gelösten Salze in einem auch nur halbwegs komplizierten Mineralwasser anzugeben“, wenn „die elektrolytische und hydrolytische Dissoziation, sowie die Verteilung der unzersetzten Salze quantitativ“ berücksichtigt werden soll. Am Schluß

1) 74. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Karlsbad. Hamburg und Leipzig 1902.

2) Diese Art der Analysenberechnung wird in neuester Zeit auch seitens des Kaiserl. Reichs-Gesundheitsamts durch das Verdienst von Geheimrat Prof. Dr. Th. Paul allgemeiner eingeführt.

des Abschnittes wird darauf hingewiesen, daß es auch eine Anordnung der Quellenanalyse nach festen Salzen gibt, die eine gewisse Berechtigung hat. Es ist dies die von Willkür freie Gruppierung von Salzen, die entsteht, wenn man dem Brunnen bei konstanter Temperatur allmählich das Wasser entzieht; hierbei fallen in eindeutiger Weise zuerst die schwerer, dann die leichter löslichen Salze aus, bis schließlich sämtliche in fester Form vorhanden sind. Diese „Mineralwasseranalyse nach Bodenkörpern", die mit einer von Bunsen angegebenen einige Ähnlichkeit besitzt, würde für Hunyadi-Janos-Bitterwasser bei 25° ein Gemenge von Astrakanit, Bittersalz und Kochsalz ergeben: $Na_2Mg(SO_4)_2 4H_2O + MgSO_4 7H_2O + NaCl$.

In dem folgenden Teile, „Physiko-chemisches bei der Heilquellen-Wirkung" wird zuerst über die Giftwirkung reinen Wassers auf die Zelle gesprochen, die durch dasselbe infolge der osmotischen Druckdifferenz zum Quellen und Bersten gebracht wird. Beispiele geben die Unbekömmlichkeit von Gletschereiswasser, sowie desjenigen des Gasteiner Giftbrunnens, welche beide eine kleinere Leitfähigkeit als gewöhnliches, destilliertes Wasser besitzen. Endlich werden noch die Untersuchungen von His und Paul über die Löslichkeit der Harnsäure-Konkremente gestreift.

Im letzten Abschnitt bespricht Verf. das Verhältnis der natürlichen und künstlichen Mineralwässer zueinander. Die Meinung, „daß die genaue chemische Analyse einer Quelle uns in den Stand setzen müßte, dieselbe synthetisch herzustellen, und daß danach ihre Wirkung identisch sein müßte mit der des natürlichen Vorbildes", wird von den Balneologen und auch hervorragenden Klinikern und Pharmakologen nicht geteilt. Nach deren Ansicht müßten vielmehr „wenigstens sehr viele Heilquellen, entweder noch andere Stoffe enthalten, oder sich in einem Zustande befinden, der materiell von den künstlich dargestellten verschieden wäre". Verf. selbst ergreift in diesem Streite nicht Partei, sondern diskutiert nur die denkbaren physikalisch-chemischen Unterschiede zwischen Kunst- und Naturprodukt. Die Tatsache erstlich, daß natürliche Säuerlinge viel länger ihr Kohlendioxyd bewahren, als künstliche, dürfte ihren Grund hauptsächlich in der Wirkung haben, welche gelöste und suspendierte Körper auf die Aufhebung der Übersättigung an CO_2 besitzen. Ein weiterer Unterschied zwischen natürlichen und künstlichen Wässern könnte sich daraus ergeben, daß minimale Mengen gewisser Stoffe noch eine chemische Wirkung auf den Körper ausüben. Ferner könnten in den natürlichen Heilquellen katalytische Agentien in ungeheurer Verdünnung tätig sein, was mittels der Methoden der chemischen

Kinetik zu entscheiden wäre. Beiläufig wird schließlich noch auf die Wirkungen des Lichtes hingewiesen, welche die aus der Erde kommenden Wässer nicht zu erleiden brauchen. Jüttner bemerkt dazu, daß solche Annahmen so lange als bloße Vermutungen gelten sollten, wie nicht zwingendere Gründe als die wenig exakten der Mediziner für sie vorliegen; denn die Ärzte dürfen sicherlich als nicht ganz uninteressiert zugunsten der Lancierung solcher schwer widerlegbarer, aber sehr willkürlicher Annahmen gelten.

Elektrische Erscheinungen in Gasen.

Leitfähigkeit der Gase; Ionisatoren.

Allgemeines. — Die Untersuchung der Elektrizitätsleitung in Gasen ist in den letzten Jahren sehr wichtig geworden und vielfach in Angriff genommen, weil man hofft, auf diesem Wege nähere Aufschlüsse über das Wesen der Elektrizität und die Natur der Elektronen und Ionen erhalten zu können. Seit längerer Zeit bekannt war schon die Leitfähigkeit der verdünnten Gase und die damit zusammenhängenden Erscheinungen: Geißlersche Röhren, Kathodenstrahlen u. dgl. In den letzten Jahren hat man nun gefunden, daß auch bei gewöhnlichem Druck alle Gase leiten, besonders wenn sie durch äußere Einwirkungen (durch Ionisatoren)[1] künstlich in einen Zustand stärkerer Dissoziation versetzt werden. Man faßt die Leitfähigkeit der Gase jetzt allgemein als eine der elektrolytischen vollständig entsprechende auf, d. h. man denkt sich den Elektrizitätstransport durch Ionen vermittelt. Die Erscheinungen in Gasen unterscheiden sich von denen in Elektrolyten, abgesehen von der geringen Größe der Leitfähigkeit in Gasen, besonders dadurch, daß in Gasen die Stromstärke nicht proportional der EMK anwächst, sondern sich allmählich einem Grenzwert nähert (der Sättigungsstromstärke), der auch bei weiterer Steigerung der EMK zunächst nicht überschritten wird.

Nach J. J. Thomson[2] kann man sich dies Verhalten folgendermaßen erklären. Wir nehmen an, es gelte für die Gasionen das Massenwirkungsgesetz; dann ist die Anzahl $d\alpha$ der in der Zeit dt gebildeten Ionen (wenn wir annehmen, daß + und — Ionen überall in gleicher Konzentration vorhanden sind) im ccm

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig, J. A. Barth, S. 39.

2) Vgl. die Zusammenstellung von W. Kaufmann, Phys. Zeitschr. **1.** 22—25, 1899; P. Langevin, Compt. rend. **134.** 414—417, 646—649.

$$da = (k_1 - k_2 \alpha^2) dt,$$

wo k_1 und k_2 zwei Konstanten sind. Ist Gleichgewicht vorhanden, so ist

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0 \text{ und } \alpha_0 = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}.$$

Ist das Gas, etwa zwischen zwei parallelen Platten, einer elektrischen Potentialdifferenz ausgesetzt, so entsteht ein Strom, dessen Stärke gegeben ist durch

$$J = \alpha(a + k)\varepsilon q \frac{E}{l},$$

wenn a und k die Beweglichkeiten des Anions und Kations bezeichnen, ε die Ionenladung, q den Querschnitt, l den Abstand und E die Potentialdifferenz der Elektroden. Der Strom J verbraucht aber in der Zeit dt im ccm $J\frac{dt}{\varepsilon V}$ Ionen, wenn V das gesamte Gasvolumen ist. Die Formel für das Gleichgewicht zwischen den Ionen und den neutralen Molekülen muß also lauten:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0 = k_1 - k_2 \alpha^2 - \frac{J}{\varepsilon V}.$$

Drückt man hierin α durch J aus mit Hilfe der oben angeführten Formel für die Stromstärke, so erhält man:

$$k_1 - k_2 \frac{J^2}{(a + k)^2 \varepsilon^2 q^2 E^2} = \frac{J}{\varepsilon V}.$$

Solange E klein ist, und deshalb J schwach, wird die Ionenkonzentration durch den Strom nicht wesentlich geändert, und es ist

$$J = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} (a + k) \varepsilon q \frac{E}{l},$$

d. h. die Stromstärke ist der EMK proportional. Wird dagegen E immer größer, so wird das zweite Glied in der quadratischen Gleichung für J immer kleiner, und J nähert sich immer mehr dem Grenzwert

$$J_{(max)} = k_1 \varepsilon V.$$

Die Stromstärke wird also unabhängig von der EMK, sie ist proportional $k_1 \cdot V$, das ist die Anzahl der in dem gesamten zwischen den Elektroden befindlichen Volumen pro Sekunde gebildeten Ionen.[1] Daher erklärt sich das scheinbar paradoxe Resultat, daß der Sättigungsstrom wächst, wenn man die Entfernung der Elektroden vergrößert.

Die Größe k_1 d. h. die Anzahl der im ccm pro Sekunde gebildeten Ionen ist nach H. A. Wilson[2] für atmosphärische Luft

---

1) Wenn stets die entstandenen Ionen durch den Strom wieder fortgeschafft werden.

2) Jahrb. 8. 361.

15—19, nach F. Harms[1] etwa 30, nach E. Rutherford und S. J. Allen[2] je nach den Witterungsbedingungen 13—40. Für die Konstante k_2, den Koeffizienten der Wiedervereinigung findet R. K. Mc. Clung[3] für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff Werte von der Größenordnung $1{,}5 \times 10^{-6}$.

Daraus würde sich die Anzahl von Ionen, die in normalem Zustand in 1 ccm Luft vorhanden sind, berechnen zu:

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} = \text{cca } 4000.$$

Da 1 ccm etwa $2{,}8 \times 10^{19}$ Moleküle enthält, so würde sich daraus der Dissoziationsgrad der Luft ergeben als etwa $1{,}5 \times 10^{-16}$.

P. Lewis[4] veröffentlicht eine Abhandlung über „Die Rolle des Wasserdampfes bei der Leitung durch Gase". Trowbridge hat die Ansicht geäußert, daß Gase nur leiten, wenn Spuren von Wasserdampf und Sauerstoff vorhanden sind. Verf. widerspricht dem, unter anderem auch mit dem Hinweis auf den von Warburg konstatierten abnorm geringen Kathodenfall in reinstem Wasserstoff, dem durch elektrolytisch eingeführtes Natrium die letzten Spuren von Wasser und Sauerstoff entzogen waren.

J. Nabl[5] hat gefunden, daß die an der aktiven Elektrode des Wehneltunterbrechers auftretenden Gase stets positiv geladen sind.

G. C. Schmidt[6] und F. Harms[7] haben Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Luft in der Nähe von langsam sich oxydierendem Phosphor angestellt. Schmidt ist der Meinung, daß bei der Oxydation des Phosphors keine Ionen oder Elektronen entstehen, sondern daß die dadurch hervorgerufene Leitfähigkeit nur eine scheinbare sei, die von der Konvektion der Elektrizität durch die festen, nebelförmigen Oxydationsprodukte herrühre. Demgegenüber vertritt Harms die Ansicht, daß die durch Phosphor erzeugte Leitfähigkeit der der Flammengase ähnlich sei, und daß feste Nebel nicht nur keine eigene Leitfähigkeit haben, sondern die durch andere Einflüsse entstandene Leitfähigkeit sogar erheblich herabsetzen. Weitere Untersuchungen können hier wohl erst Klarheit schaffen.

---

1) Phys. Zeitschr. **4**. 11—15.
2) Ib. **3**. 225—230; Phil. Mag. (6) **4**. 704—723.
3) Phil. Mag. **3**. 283—305.
4) Ib. (6) **3**. 512—514.
5) Wien. Ber. **111**. (2a), 296—304, Wien. Anz. 23.
6) Phys. Zeitschr. **3**. 475—481.
7) Ib. **4**. 111—113.

R. F. D'Arcy[1] hat die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Licht, und die entladende Wirkung dieser Zersetzung studiert. An H_2O_2-Oberflächen soll die Entladung im Sonnenlicht schneller vor sich gehen als an H_2O-Oberflächen. Verf. glaubt dies dadurch erklären zu können, daß er annimmt, H_2O_2 zersetze sich in positiv geladenes H_2O und negativ geladenen O.

Nach J. J. Thomson[2] besitzt Luft, die durch Wasser gepreßt wurde, eine erhöhte Leitfähigkeit; ein in diese Luft eingesenkter negativ geladener Draht wird induziert radioaktiv. Verf. hält die induzierte Radioaktivität für eine Art Polarisation; die Ansichten, die er hierüber entwickelt, bedürfen aber wohl noch sehr der Prüfung; vgl. auch die Abhandlung von R. Fischer[3] über dieselbe Erscheinung.

F. Campanile und G. di Ciommo[4] beschreiben eine Eigentümlichkeit, die Dämpfen durch Röntgenluft mitgeteilt wird. Nach den Versuchen erhält Röntgenluft eine größere Leitfähigkeit, wenn sie nach der Durchstrahlung mit Dämpfen von leicht flüchtigen Substanzen gemischt wird. Dämpfe von Alkohol, Wasser, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentin, Petroleum wurden untersucht; die Erhöhung der Leitfähigkeit betrug bis zu 30%.

Damit in einem Gase mehr Ionen gebildet werden können, als dem chemischen Gleichgewicht zwischen Molekülen und Ionen entspricht, muß ein Ionisator vorhanden sein, d. h. es muß von außen so viel Energie zugeführt werden, daß die Trennung der Ionen ermöglicht wird.[5] Diese Energie kann dem Gase durch Röntgen-, Becquerel-, ultraviolette Strahlen oder hohe Temperatur zugeführt werden. Die Leitfähigkeit durch Strahlen ionisierter Gase ist vielfach untersucht worden.[6] J. S. Townsend[7] hat neuerdings eine Abhandlung über die in Gasen durch ultraviolettes Licht erzeugte Leitfähigkeit veröffentlicht. Die Verhältnisse sind hier recht kompliziert. Beim Auftreffen von ultraviolettem Licht auf Metall entstehen Kathodenstrahlen, diese erzeugen bei ihrer Absorption eine Ionisation im Gase. Die so entstandenen Ionen sind nach Townsend[8] identisch mit den durch Röntgen- oder Becquerelstrahlen erzeugten.

1) Phil. Mag. **3**. 42—52.
2) Ib. (6) **4**. 352—367; Cambr. Proc. **11**. 505.
3) Wien. Anz. 158—159.
4) Phys. Zeitschr. **3**. 382—384; Electricità **11**. 69.
5) J. Stark, Ann. d. Phys. **7**. 417—439.
6) Jahrb. **8**. 363f.
7) Phil. Mag. (6) **3**. 557—576.
8) Nature **65**. 413—414.

Für die Abhängigkeit der Stromstärke von der EMK ist das Verhältnis Potentialgefälle : Gasdruck maßgebend. Primär treten aus dem Metalle freie Elektronen (d. h. Kathodenstrahlteilchen) aus;[1] solange jenes Verhältnis klein ist, lagern sich neutrale Moleküle an die Ionen an; wird es größer, so reicht die kinetische Energie der Ionen aus, um die Bildung von Komplexen zu verhindern; schließlich wird sogar durch Ionenschuß (s. u.)[2] das neutrale Molekül beim Anprall in Ionen zertrümmert.

P. Lenard[3] untersucht in einer Abhandlung über die lichtelektrische Wirkung, die Kathodenstrahlen, die unter dem Einfluß ultravioletter Belichtung von Metalloberflächen im äußersten Vakuum ausgehen. Die Geschwindigkeiten sind von der Größenordnung $^1/_{1000}$ Lichtgeschwindigkeit und hängen ab von dem belichteten Material und der Wellenlänge des Lichtes, nicht aber von dessen Intensität. Man muß deshalb wohl annehmen, daß bei diesen Vorgängen das Licht nur eine auslösende Rolle spielt. Die studierten Strahlen sind entsprechend ihrer geringen Geschwindigkeit sehr leicht absorbierbar und sehr diffus. Im gaserfüllten Raum geht die Erscheinung in den bekannten Hertz-Hallwachseffekt über.

Th. Wulf[4] (Beiträge zur Kenntnis der lichtelektrischen Wirkung) hat den Hallwachseffekt in verschiedenen Gasen und an Elektroden, die elektrolytisch mit Gas beladen sind, studiert. Die Reihe, in die sich die Metalle nach ihrer Empfindlichkeit für den Hallwachseffekt einordnen lassen, ist fast identisch mit der Voltaschen Spannungsreihe. Platinelektroden mit Wasserstoff beladen sind lichtelektrisch in hohem Grade wirksam, mit Sauerstoff, Chlor, Ozon polarisiert, werden sie sehr unempfindlich. Damit ist der Parallelismus der elektrolytisch gemessenen Spannung mit der lichtelektrischen Wirksamkeit auch für mit Gasen polarisiertes Platin nachgewiesen. Die lichtelektrische Wirksamkeit hängt auch ab von der Natur des die Elektrode umgebenden Mediums. Sie wird um so größer, je größer die elektrochemische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Atmosphäre wird, es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Lichtempfindlichkeit zugleich mit einem chemischen Prozeß verbunden ist.

A. Nodon[5] veröffentlicht Untersuchungen über die lichtelektrischen Erscheinungen. Werden Metalle von Licht- oder

1) Siehe die nachstehende Abhandlung von P. Lenard.

2) S. 394.

3) Ann. d. Phys. 8. 149—198.

4) Ib. 9. 946—963.

5) Compt. rend. **134**. 1491—1493.

ultravioletten Strahlen getroffen, so sollen von ihnen neue Strahlen ausgehen, die Verf. „radioaktinische" nennt. Diese sollen elektrische Körper entladen, leicht durch Papier, Holz, Glas, dünne Metallschichten gehen, dagegen keine Fluoreszenz erregen und photographisch unwirksam sein.

Flammengase. — P. Lenard[1] schreibt in einer Studie Über die Elektrizitätsleitung in Flammen die Färbung, die Salze der Bunsenflamme mitteilen, den positiven Ionen zu. Bringt man eine etwa mit NaCl gefärbte Flamme in ein elektrisches Feld, dessen Kraftlinien horizontal verlaufen, so beobachtet man nach der Seite der negativen Elektrode hin einen leuchtenden Auswuchs; dieser enthält positive leuchtende Träger, die durch das elektrische Feld aus ihrer aufwärts gerichteten Bahn abgelenkt werden. Aus dem Winkel, um den diese positiven Träger aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt sind, der Geschwindigkeit des Gasstroms und der Feldstärke läßt sich die Beweglichkeit der Träger berechnen. Verf. findet so für die rot leuchtenden positiven Li-Träger 0,08 cm/sec für 1 Volt/cm. Die Beweglichkeiten der negativen Flammenionen sind nach übereinstimmenden Messungen von Moreau[2] und Wilson[2] von der Größenordnung 1200 cm/sec für 1 Volt/cm. — Verf. spricht die Ansicht aus, daß in Flammen eingeführte Metalldämpfe Kathodenstrahlen aussenden bezw. radioaktiv sind.

G. Moreau[3] untersuchte die Ionenbeweglichkeiten einer mit Salzdämpfen beladenen Flamme. Verf. findet, daß die Beweglichkeit des Kations bei bestimmter Konzentration vom Anion unabhängig ist, was im wesentlichen schon von Arrhenius konstatiert war; für sehr geringe Konzentrationen strebt die Beweglichkeit einem Grenzwert zu, der für K und Na derselbe ist.

H. A. Wilson[4] (Die Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdämpfen) brachte in den beliebig heizbaren Hohlraum zwischen zwei koaxialen Pt-Zylindern mittels eines Zerstäubers Lösungen von bekannter Konzentration. Es zeigte sich, daß die Stromstärke mit steigender Temperatur und wachsender Spannung einem Grenzwerte zustrebte, der von weiterer Spannungs- und Temperaturerhöhung nicht mehr beeinflußt wurde. Dieser Grenzwert wird als Sättigungsstrom aufgefaßt und angenommen, daß durch ihn alle in den Zy-

---

1) Ann. d. Phys. **9**. 642—650.
2) Siehe die nachstehend referierten Abhandlungen.
3) Compt. rend. **134**. 1575—1577; **135**. 898—900.
4) Phil. Mag. (6) **4**. 207—214.

linder gebrachten Salzdämpfe abgeschieden werden. In diesem Falle ist das Faradaysche Gesetz erfüllt, d. h. das Produkt aus elektrochemischem Äquivalent, Konzentration und Stromstärke ist konstant. Es wird auch wahrscheinlich gemacht, daß die elektrochemischen Äquivalente in Gasen dem Absolutwert nach denen in Flüssigkeiten gleich sind. Als Ionen nimmt Verf. als die wahrscheinlichsten dieselben an, wie in Elektrolyten; doch will er auch die Möglichkeit nicht ausschließen, daß freie negative Elektronen und positiv geladene Moleküle die Leitung vermitteln. Für die letzte Anschauung spricht der große Unterschied in der Beweglichkeit von Anionen und Kation (vgl. die oben angeführte Arbeit von P. Lenard).

R. J. Strutt[1] stellte Versuche an über Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen und ihren Dämpfen. Das Ziel der Untersuchung war, Anhaltspunkte zur Lösung der Frage zu gewinnen, ob etwa beim kritischen Punkt die Leitfähigkeit von Flüssigkeit und Gas dieselbe sei. Dieses Ziel wurde jedoch nicht erreicht, immerhin nähern sich die Leitfähigkeiten von Flüssigkeit und Dampf einander mit wachsender Temperatur. Die Leitfähigkeit des gesättigten Hg-Dampfes ist bei Rotglut 10^7 mal kleiner, als die des flüssigen Hg bei derselben Temperatur, und 10^7 mal größer als die des Dampfes bei Atmosphärendruck. Ähnliches fand Verf. bei Arsen. (Vgl. hierzu die Abhandlungen von Hagenbach und Eversheim[2].)

J. Semenow[3] beschreibt eine Reihe von interessanten Erscheinungen, die er beobachtete, wenn die Entladungen eines Induktoriums zwischen zwei Bunsenflammen übergingen. Manche dieser Erscheinungen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Aussehen von Entladungen in wenig evakuierten Geißlerschen Röhren; sie erklären sich wohl dadurch, daß durch den großen Reichtum an Ionen den in Entladungsröhren herrschenden Zuständen ähnliche Bedingungen geschaffen werden.

Nach A. de Hemptinne[4] (Elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase) entstehen bei der Explosion von Chlor und Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff keine Ionen; bei der Explosion von Wasserstoff und Sauerstoff wohl auch nicht, doch kann in diesem Fall die Bildung von Wassertröpfchen die Elektrizitätsübertragung zwischen zwei in das Explosionsgemisch eingesenkten Elektroden vermitteln; Verf. nimmt an, daß die Wassertropfen sich

1) Phil. Mag. **4**. 596—605.
2) Jahrb. **7**. 287; **8**. 162.
3) Compt. rend. **134**. 1199—1201; 1421—1423.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**. 345—352 (1901).

durch Reibung an der Elektrode positiv laden; damit stimmt die ausgesprochen unipolare Leitfähigkeit des explodierenden Knallgases überein.

Erscheinungen an glühenden Metallen. — Besondere Erscheinungen treten auf, wenn die Ionisation durch hohe Temperatur an einer glühenden Metallfläche erfolgt. Verbindet man einen heizbaren Draht mit einem Elektroskop, so wird eine positive Ladung beim Erhitzen des Drahtes schneller zerstreut als eine negative. Für negative Ladung erfolgt die Zerstreuung unterhalb Weißglut nicht schneller als bei Zimmertemperatur. Für positive Ladung ist dagegen[1] die Zerstreuung bei 200° bereits auf das 5fache, bei 300° auf das 100fache des für Zimmertemperatur beobachteten Wertes angewachsen. Die Zerstreuung steigt weiter bis zu der Temperatur (Weißglut), bei der der Draht die Fähigkeit erhält, auch negative Ladungen zu zerstreuen[2]; oberhalb dieser Temperatur nimmt der Effekt für positive Ladungen ab. J. A. Cunningham[3] kommt durch Versuche in Vakuumröhren zu denselben Resultaten, doch sind die auftretenden Erscheinungen sehr komplizierter Natur. C. D. Child glaubt auf Grund seiner Versuche folgende drei Vorgänge annehmen zu dürfen: 1. Abscheidung von okkludierten Gasen (meist Wasserstoff), wahrscheinlich in Form von Ionen, 2. Ionisation des umgebenden Gases, 3. Zerstäubung des glühenden Metalles. Die letzte Erscheinung soll dann eine ähnliche, die Ionenbeweglichkeit herabsetzende Wirkung haben, wie Wassernebel, Staubteilchen, Rauch u. dgl.

Die Abgabe negativer Ionen bei Weißglut kann man sich nach O. W. Richardson[4] folgendermaßen erklären. Verf. nimmt an, daß die Elektronen im Metall den Gasgesetzen gehorchen und die Geschwindigkeitsverteilung durch das Boltzmann-Maxwellsche Gesetz gegeben ist. Dann können aus der Metalloberfläche solche Elektronen austreten, deren kinetische Energie größer ist, als die zur Entfernung eines Elektrons aus dem Metalle nötige Arbeit. Mit Hilfe dieser Annahmen läßt sich für den „Sättigungsstrom“ in seiner Abhängigkeit von der Temperatur eine Formel aufstellen:

$$J_{(\mathrm{max})} = a\vartheta^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{b}{d}}$$

---

1) R. J. Strutt, Phil. Mag. (6) **4.** 98—103.

2) C. D. Child, Phys. Zeitschr. **3.** 158—161, 336—338; Science **15.** 553 bis 554; J. A. Mc. Clelland, Cambr. Proc. **11.** 296—305.

3) Phil. Mag. (6) **4.** 684—703.

4) Cambr. Proc. **11.** 286—295.

wo a und b Konstanten sind, $J_{(max)}$ die Sättigungsstromstärke, ϑ die absolute Temperatur. Die Versuche schließen sich zwischen 1000° und 1600° dieser Formel gut an. Für die Anzahl der in 1 ccm des Metalls enthaltenen Elektronen wurde eine Zahl von der Größenordnung 10^{21} gefunden.

Auf eine hieran anknüpfende Abhandlung von J. J. Thomson[1] Über einige Konsequenzen der Emission negativer Korpuskeln von heißen Körpern kann hier nur hingewiesen werden.

Ionisierung durch Ionenstoß. — Eine ganz andere Art von Ionisierung haben J. Townsend[2], P. J. Kirkby[3] und J. Stark[4] untersucht. Townsend hat zuerst darauf hingewiesen, daß die kinetische Energie, die ein Ion erlangt, wenn es eine gewisse Strecke unter der Wirkung einer elektrischen Kraft ohne Zusammenstoß mit neutralen Molekülen zurückgelegt hat, unter Umständen groß genug sein kann, um ein neutrales Molekül beim Anprall in Ionen zu zerspalten. Nach Townsend sollen besonders die negativen Ionen hierzu befähigt sein. Kirkby mißt den zwischen einem Hohlzylinder und einem in dessen Achse ausgespannten Draht in Röntgenluft übergehenden Strom. Die Beobachtungen beziehen sich vor der Hand nur auf Luft, deren Druck 7 mm und weniger beträgt. Der Strom ist von der EMK wenig abhängig, wenn der axiale Draht Kathode ist; dagegen steigt der Strom sehr viel stärker an als die EMK, wenn der axiale Draht Anode ist. An dem Draht ist das Potentialgefälle sehr groß, so daß die negativen Ionen, wenn sie durch positive Ladung des Drahtes auf ihn zu getrieben werden, vermöge ihrer großen Beweglichkeit die kritische Geschwindigkeit erreichen können, die sie befähigt, ihre kinetische Energie zur Ionisierung neutraler Moleküle zu verwenden.

Aus den theoretischen Betrachtungen von J. Stark sei hier folgendes entnommen: Ionisierungsspannung ist die Spannungsdifferenz, die ein Ion frei durchlaufen muß, um die zur Ionisierung nötige kinetische Energie zu gewinnen. Sowohl das positive wie das negative Ion können durch ihren Stoß als Ionisatoren wirken, doch ist der Wirkungsgrad des negativen ungefähr 10 mal größer als der des positiven. Die Ionisierungsspannung des positiven Ions gegen Platin in Luft beträgt etwa 340 Volt, die des negativen im Luftinnern etwa 50 Volt.

---

1) Phil. Mag. (6) **4**. 253—262.
2) Jahrb. **8**. 363.
3) Phil. Mag. **3**. 212—225.
4) Ann. d. Phys. **7**. 417—439; **8**. 815—828, 829—841.

Mit Hilfe dieser Anschauungen kann man nun den Verlauf der Stromstärke in Gasen bis zur Funkenentladung plausibel machen. Bei verhältnismäßig geringer EMK wächst der durch das Gas fließende Strom zunächst proportional der Spannung, bis die „Sättigungsstromstärke erreicht ist[1]; diese bleibt bei weiterer Steigerung der Spannung konstant, bis schließlich an irgend einer Stelle die Spannungsdifferenz, die die Ionen frei durchlaufen, größer wird als die Ionisierungsspannung. Von da an wächst die Stromstärke schneller als die Spannung, bis schließlich Spitzen-, Büschel- oder Glimm-Entladung eintritt. Die Region, in welcher die Stromstärke schneller wächst, als die EMK, wurde von E. v. Schweidler[2] in einer Abhandlung Über den photoelektrischen Strom in Kaliumzellen experimentell untersucht. Nur bei sehr geringen Spannungen stieg der photoelektrische Strom langsamer an, als die EMK. Stark wendet seine Theorie auf die Vorgänge in der positiven Lichtsäule, die Schichtungen in Geißlerschen Röhren, Funkenentladung und ähnliche Erscheinungen an und zeigt, daß die Theorie im wesentlichen die Vorgänge zu erklären gestattet. Im einzelnen muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

M. Cantor[3] berichtet Über den Einfluß von Becquerelstrahlen und elektrostatischen Feldern auf die Funkenentladung. Die Einwirkung der Becquerelstrahlen soll verschieden sein, je nachdem die absorbierbaren oder die wenig absorbierbaren Strahlen wirken. Erstere sollen das Entladungspotential durch Ionisation des Gases selbst herabsetzen, letztere durch eine Art Hallwachseffekt am Material der Funkenstrecke. Bei einer anderen Versuchsanordnung befand sich die Funkenstrecke in der Achse eines weiten Messingrohrs; wurde das Rohr geladen, so wurde dadurch das Funkenpotential herabgesetzt. Es ergaben sich jedoch quantitative Unterschiede bei positiver und negativer Ladung des Messingrohrs, die wahrscheinlich mit den unten erwähnten Beobachtungen von Lecher zusammenhängen.

E. Lecher[4] teilt ebenfalls Beobachtungen über die Beeinflussung des elektrischen Funkens durch Elektrisierung mit. Ein Induktorium ist isoliert aufgestellt und kann mittels feuchter Schnüre durch eine große Influenzmaschine positiv oder

1) Vgl. S. 386ff.
2) Physik. Zeitschr. 4. 136—137.
3) Ann. d. Phys. 9. 452—457.
4) Wien. Ber. 111. (2a) 513—523; Ann. d. Phys. 9. 442—451.

negativ geladen werden. Positive Ladung begünstigt das Entstehen von Funken zwischen den Polen des Induktoriums, während negative die Funken schwächt bezw. auslöscht.

Eine ähnliche Wirkung, wie auf die Funkenstrecke üben nach A. de Hemptinne[1] radioaktive Stoffe auch auf das Leuchten von Gasen in Geißlerschen Röhren aus. Ein Gas, das in einem Entladungsrohr der Einwirkung hoher elektrischer Spannung ausgesetzt wird, beginnt zu leuchten, sobald sein Druck unter eine gewisse Grenze gesunken ist. Bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen tritt das Leuchten schon bei höheren Drucken ein (30—80 % höher). Starke radioaktive Präparate haben dieselbe Wirkung. Die Erscheinung ist wohl so zu erklären, daß durch die Bestrahlung soviel Ionen gebildet werden, daß diese nach der Ionenstoßtheorie genügen, die ganze Masse des Gases in den Zustand hoher Ionisation zu versetzen. Damit stimmt überein, daß der Effekt verhältnismäßig am größten ist in solchen Gasen, die die Strahlen stark absorbieren.

E. Warburg[2] beschreibt eine Erscheinung, die er leuchtenden elektrischen Wind nennt. Durch glühendes Cu von O_2 befreiter Stickstoff zeigt statt des negativen Glimmlichts bei Atmosphärendruck einen feinen Lichtpinsel, der in ein bis zu 8 cm langes Lichtband auslief. Verf. faßt dies als leuchtenden elektrischen Wind auf, d. h. als eine konvektive Übertragung von Elektrizität; jedoch vermittelt der leuchtende elektrische Wind nur einen kleinen Bruchteil des Elektrizitätstransportes. Völlige Entfernung des Sauerstoffs soll das Phänomen zum Verschwinden bringen.

Dunkle Entladungen.

Nach E. Warburg[3] läßt sich Sauerstoff in einem Ozonisator nur bis zu einem bestimmten Prozentsatz ozonisieren. Da man die Ozonisierung so schnell vor sich gehen lassen kann, daß die freiwillige Desozonisierung in der in Betracht kommenden Zeit verschwindend klein sein müßte, so muß man annehmen, daß die elektrische Entladung selbst eine zerstörende Wirkung auf das gebildete Ozon hat. Die Versuche ergaben: Bei gleicher Dichte nimmt der erreichbare Ozongehalt ω_∞ mit steigender Temperatur ab. Die Spitzenentladung verwandelt pro Minute β % des vorhandenen O_2 in

1) Compt. rend. **133**. 934—935 (1901); Zeitschr. f. physik. Chem. **41**. 101—102.

2) 74. Versamml. deutsch. Naturforscher u. Ärzte, Karlsbad 1902; Physik. Zeitschr. **4**. 40.

3) Ann. d. Phys. **9**. 781—792.

O_3, und α% des vorhandenen O_3 in O_2. Für die Temperaturen sind die Werte von α und β:

t	β	α	ω_∞
+ 93° C.	1,8 %	143 %	1,23 %
+ 17° „	2,2 „	61 „	3,53 „
— 71° „	2,3 „	38 „	5,74 „

Die Tabelle läßt den Grund der Abnahme der Ozonausbeute mit steigender Temperatur erkennen. Dies gilt für ruhendes Gas. Strömt dagegen der Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit durch einen Ozonisator, so ist die Ozonausbeute nur von β abhängig, also ziemlich unabhängig von der Temperatur. Dies stimmt mit Versuchen von v. Babo[1] und Fröhlich[2] überein.

M. A. Chassy[3] hat den Einfluß der Spannung auf die Ozonbildung untersucht. Die Bildung von Ozon tritt ein bei einer Spannung von einigen Tausend Volt. Bei dieser Spannung treten auch die ersten Entladungen ein. Wird die Spannung noch gesteigert, so gehen die anfangs disruptiven Entladungen in ein kontinuierliches Funkenband über. Die unter diesen Umständen gebildete Ozonmenge ist dem Quadrat der zwischen den Elektroden des Ozonisators wirksamen Spannung proportional.

K. Kellner[4] hat in einer Art von Ozonisierungsröhre luftfreie Bromdämpfe längere Zeit hochgespannten elektrischen Wechselströmen ausgesetzt. Es bildete sich ein fester Körper von schwefelgelber Farbe, der in kleinen Kriställchen an den Glaswänden sich ansetzte. Verf. beschreibt die Eigenschaften des neuen Körpers; eine Verbindung von Brom etwa mit irgend einem Bestandteile des Glases hält er für ausgeschlossen. Dann bleiben noch zwei Möglichkeiten, entweder, daß man es hier mit einem neuen Elemente zu tun hat (Verf. verweist auf die Lücke in der Gruppe VIII des periodischen Systems unter Brom, zwischen Molybdän und Ruthenium), oder daß die neue Substanz eine Modifikation des Broms darstellt.

Röntgenstrahlen.

P. Curie und G. Sagnac[5] haben die Sekundärstrahlen näher untersucht, die entstehen, wenn Röntgenstrahlen auf eine Metallplatte

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Suppl. **3**. 283 (1863).
2) Elektrot. Zeitschr. **12**. 342 (1891).
3) Compt. rend. **134**. 1298—1301.
4) Wien. Anz. **12**. 15. Mai.
5) Journ. de Phys. **1**. 13—21.

treffen. Die Metallplatte nimmt dann eine positive Ladung an, wenn durch weitgehendes Evakuieren dafür gesorgt ist, daß die Isolation der Metallplatte auch unter der Wirkung der Röntgenstrahlen erhalten bleibt. Verff. sind der Ansicht, daß von dem getroffenen Metall Kathodenstrahlen ausgehen, so daß eine der Menge der ausgesandten Kathodenstrahlen entsprechende positive Ladung zurückbleibt. [Die Annahme, daß unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen Elemente gebildet werden, halten Verff. für wenig wahrscheinlich, da deren EMK bei genügendem Vakuum bis auf ca. 30 Volt wachsen müßte.]

Auf die Messung der Sekundärstrahlen bezw. der ihnen äquivalenten positiven Ladung auf dem von Röntgenstrahlen getroffenen Metall hat G. Holtsmark[1] eine Methode für die Intensitätsmessungen der Röntgenstrahlen gegründet. Verf. konnte das Benoitsche Gesetz[2], wonach die Absorption der Röntgenstrahlen nur eine Funktion des Atomgewichts ist, bestätigen.

Auf einem andern Wege haben R. K. Mc. Clung und Mc. Intosh[3] die Absorption von Röntgenstrahlen in wässerigen Lösungen untersucht. Sie benutzten zur Messung der Intensität der Strahlen die Messung der Ionisation eines von den Röntgenstrahlen durchsetzten Luftquantum. Auch bei diesen Messungen wurde eine dem Benoitschen Gesetz entsprechende Abhängigkeit der Absorption vom Atomgewicht gefunden.

Chemische und elektrochemische Wirkungen verschiedener Strahlenarten.

J. A. Cunningham[4] versucht die Ionisierung von Lösungen durch Licht- und Röntgenstrahlen nachzuweisen. Gewöhnliche Belichtung brachte so geringe Änderungen der Leitfähigkeit hervor, daß sie nicht genau gemessen werden konnten, Röntgenstrahlen wirkten stärker, es wurde z. B. die Leitfähigkeit erhöht bei einer Lösung von Hoffmanns Violett um etwa $3\frac{1}{2}$ %, kolloidales Silber 0,8 %, Silberchloridammoniak 0,25 %, Silbernitrat 0, Uranylnitrat 0. Die bei der Bestrahlung auftretende Erwärmung wurde gemessen und berücksichtigt.

P. Curie[5] hat die Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika unter dem Einfluß von Röntgen- und Becquerelstrahlen

1) Diss. Würzburg; Ann. d. Phys. **10**. 522.
2) Jahrb. **8**. 355.
3) Phil. Mag. **3**. 68—79.
4) Cambr. Proc. **11**. 431—433.
5) Compt. rend. **134**. 420—423.

untersucht. Bestrahlt man gewisse gut isolierende Flüssigkeiten mit Röntgen- oder Becquerelstrahlen, so steigt ihre Leitfähigkeit stark an. Bei sehr schwacher Bestrahlung zeigten sich auch Andeutungen von Sättigungsstrom, insofern die Stromstärke etwas langsamer als die EMK wuchs. Besonders günstig für die Beobachtung sind flüssige Luft, Petroläther, Vaselinöl, Amylen. Der Effekt nimmt mit der Temperatur zu. Die beobachteten Leitfähigkeiten sind von der Größenordnung $\varkappa = 1$ bis 20×10^{-5} (nach Kohlrauschscher Zählung).

Ein Unterschied in der Leitfähigkeit von Bariumchlorid und Radiumbariumchlorid kann dagegen nach F. Henning[1] nicht konstatiert werden.

G. C. Schmidt[2] hat Untersuchungen über die chemischen Wirkungen der Kathoden- und Kanalstrahlen angestellt. Nach Goldstein soll die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen auf ultraviolettes Licht zurückzuführen sein, daß beim Auftreffen der Kathodenstrahlen auf den bestrahlten Körper entstehe. Verf. bekämpft diese Anschauung, indem er zunächst nachweist, daß Kathodenstrahlen nicht stets ultraviolettes Licht erzeugen. Gewisse Anilinfarbstoffe in Gelatine fluoreszieren nämlich unter Kathodenstrahlen kaum, während sie in ultraviolettem Licht so stark wie Uranglas fluoreszierten. Schmidt faßt die Wirkung als eine direkte Reduktion auf, bei der eine Valenz des Metalles durch das Elektron abgesättigt wird. Die Reduktionen sind leicht nachzuweisen bei $FeCl_3$, $HgCl_2$, AgCl. Nach dem Verf. sollen auch die durch Kathodenstrahlen gefärbten Alkalihaloidsalze[3] Subchloride enthalten. Auch die Färbung des Glases, die man an Gefäßen, die mit starken Radiumpräparaten in Berührung gewesen sind, beobachtet, gehört hierher. Quarzgefäße werden nach W. Crookes[4] nicht gefärbt. Die zuerst von W. Wien[5] beobachtete chemische Wirkung der Kanalstrahlen glaubt Verf. teils auf eine Zersetzung der Substanz, teils auf eine Zersetzung des Gasinhalts der Vakuumröhre zurückführen zu können. Es könnten also Kanalstrahlen in Luft oder Sauerstoff oxydierend, in Wasserstoff reduzierend wirken; für den ersten Fall ist die Bildung von PbO_2 aus dem Oxyd ein Beispiel, für den zweiten die Reduktion von $HgCl_2$ zu HgCl.

---

1) Diss. Halle, Ann. d. Phys. 7. 562—575.

2) Phys. Zeitschr. 3. 114—115, 474—475; Ann. d. Phys. 7. 421—422; 9. 703—711.

3) J. Elster und H. Geibel, Phys. Zeitschr. 4. 113—114.

4) Proc. Roy. Soc. 69. 413—422; Chem. News 85. 109—112.

5) Ann. d. Phys. 8. 252—256.

Eine von Berthelot[1] beobachtete Zersetzung von J_2O_5 in intensiven Becquerelstrahlen wird nach einer späteren Mitteilung[2] von Eigenphosphoreszenz des Radiumpräparates verursacht.

Radioaktivität und radioaktive Substanzen.

Die Zahl der in diesem Jahre erschienenen Abhandlungen, die sich mit der Untersuchung von radioaktiven Substanzen und deren Eigenschaften beschäftigen, ist so groß, daß eine Besprechung der einzelnen Arbeiten im Rahmen des Jahrbuchs unmöglich erscheint. Es sollen deshalb nur die Hauptpunkte zur Besprechung gelangen.

Eine größere Anzahl von Abhandlungen beschäftigt sich mit der chemischen Darstellung und Reinigung der als neue Elemente erkannten bezw. vermuteten radioaktiven Substanzen. Diese Untersuchungen sind außerordentlich schwierig, nicht nur wegen der geringen Substanzmengen, die zur Verfügung stehen, sondern vor allem, weil die Erscheinungen der induzierten Radioaktivität, der radioaktiven Emanationen, und besonders die von Rutherford (s. u.) näher untersuchten Änderungen der Aktivität leicht falsche Resultate vortäuschen können.

Chemie der radioaktiven Substanzen. — Radium[3] ist jetzt auch in Deutschland durch F. Giesel in größeren Quantitäten als Bromid rein dargestellt worden. Das reinste Radiumbromid gibt dauernd Brom ab, das bei wässerigen Lösungen in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Außerdem wird ein Gas abgeschieden (größtenteils Wasserstoff), das so stark radioaktiv ist, daß in kurzer Zeit die Glasgefäße gefärbt werden. Reine Radiumsalze färben die Bunsenflamme intensiv rot, das Spektrum zeigt zwei breite Linien im Orange.

Das Atomgewicht des Radiums ist nach Frau Curie 225.

Polonium.[4] W. Marckwald hat nachgewiesen, daß aus Joachimsthaler Pechblende abgeschiedenes Wismut etwa $^1/_2\,^0/_{00}$ einer radioaktiven Substanz enthält, die Ähnlichkeit mit dem Curieschen Polonium zeigt. Die Strahlen, die die Substanz aussendet, sind so

1) Ann. chim. et phys. **25**. 452.

2) Ib. **25**. 463.

3) F. Giesel, Chem. Ber. **35**. 3608—3611: Mme. Curie, Compt. rend. **135**. 161—163; Chem. News **86**. 61.

4) W. Marckwald, Chem. Ber. **35**. 2285—2288, 4239—4240; Verh. d. Phys. Gesellsch. **4**. 252—254; Phys. Zeitschr. **4**. 51—54; F. Giesel, Chem. Ber. **35**. 3608—3611; O. Behrendsen, Phys. Zeitschr. **3**. 572—573; Mme. Curie. Phys. Zeitschr. **4**. 234—235.

leicht absorbierbar, daß ein Blatt dünnsten Seidenpapiers nur einen geringen Bruchteil der Strahlung hindurch läßt. Die Curies fanden, daß die Radioaktivität des poloniumhaltigen Wismuts mit der Zeit abnimmt, in 11 Monaten etwa auf die Hälfte, das Marokwaldsche Präparat soll diese Abnahme nicht zeigen, doch scheint Marckwald auf längere Zeit ausgedehnte messende Versuche nicht gemacht zu haben. Von dem durch F. Giesel aufgefundenen als Polonium bezeichneten Körper unterscheidet sich das Marckwaldsche wie das Curiesche Polonium durch das Fehlen einer magnetisch ablenkbaren Strahlung. Die Abscheidung des Marckwaldschen Präparates geschieht aus den an Polonium reichen Bi-Lösungen durch Eintauchen eines Bi-Stabes; derselbe überzieht sich mit der radioaktiven Substanz. Die so präparierten Stäbe sollen zur Unterscheidung der Diamanten von Imitationen verwendet werden, da nur erstere unter dem Einfluß der Poloniumstrahlung fluoreszieren. Gewisse Poloniumverbindungen sind leicht sublimierbar, diese scheint auch O. Behrendsen unter den Händen gehabt zu haben, als er aus Uranpecherz durch Sublimation eine radioaktive Substanz mit den Haupteigenschaften des Poloniums herstellte. Marckwald ist geneigt, das Polonium als ein neues Element anzusehen und in die Gruppe Schwefel-Tellur einzureihen, während Curies die Möglichkeit zugeben, daß es sich nur um induziert aktiviertes Wismut handelt.

Radioaktives Blei soll sich nach K. A. Hofmann und V. Wölfl[1] aus der Pechblende abscheiden lassen; auch F. Giesel[2] konnte aus Mutterlaugen von Radium-Bariumbromid einen stark aktiven Körper gewinnen, der nach der spektroskopischen Untersuchung von Demarçay größtenteils aus Blei bestand. Giesel glaubt diese Aktivität des Bleis als eine induzierte auffassen zu müssen, während Hofmann die Existenz eines neuen Elementes für wahrscheinlich hält.

K. A. Hofmann und F. Zerban[3] teilen Beobachtungen mit, wonach aus Thorpräparaten abgeschiedene aktivere Substanzen nach einigen Monaten ihre Aktivität bis auf einen geringen Rest verloren haben. Verff. sind der Ansicht, daß die Präparate ihre Aktivität dem in ihnen noch enthaltenen Uran verdanken und zeitweise durch induzierte Aktivität wirksamer erscheinen können. Wahrscheinlich sind jedoch die Resultate mit Hilfe der später[4] zu besprechenden Rutherfordschen Theorien und Beobachtungen zu erklären.

---

1) Chem. Ber. **35**. 692.

2) Ib. **35**. 102—105; Chem. News 85. 89—90.

3) Ib. **35**. 531—533; Chem. News 85. 100—101.

4) S. 8.

Eine neuere Mitteilung von K. A. Hofmann[1] über die merkwürdige Tatsache, daß die Radioaktivität gewisser Substanzen durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen vorübergehend erhöht werden kann[2], zeigt, daß es sich hier ebensowenig wie bei den Untersuchungen von Mc. Lennan[2] um eigentliche Radioaktivität handelt.

Einen neuen Körper mit sehr merkwürdigen Eigenschaften hat F. Giesel[3] aus Edelerden abgeschieden. Dieser von Giesel „Emanationskörper" genannte Stoff gibt enorme Mengen von Emanation aus. Bläst man über diesen Körper hinweg einen Luftstrom gegen einen mit Sidotblende (hexagonal. ZnS) bestrichenen Schirm, so leuchtet dieser an den von dem Luftstrom berührten Stellen. Giesel glaubt, daß der Körper mit dem von Debierne entdeckten Aktinium verwandt ist.

Bei näherer Untersuchung der von J. Elster und H. Geitel[4] gefundenen Tatsache, daß sich in atmosphärischer Luft beliebige Körper aktivieren lassen, daß also die Atmosphäre radioaktive Bestandteile erhält, zeigte sich[5], daß diese Eigenschaft der in den Kapillaren des Erdbodens enthaltenen Luft in noch viel höherem Maße eigen ist. Die mit Hilfe einer in den Boden getriebenen Röhre aus der Erde gesaugte Luft leitet an sich nicht besonders gut; sie enthält jedoch eine Emanation[6], die die Leitfähigkeit in abgeschlossenen Räumen allmählich wachsen läßt, und negativ geladene Körper zu aktivieren vermag. Daß diese radioaktiven Eigenschaften nicht von einer der bekannten radioaktiven Substanzen herrühren, beweisen E. Rutherford und S. J. Allen[7] dadurch, daß sie die Strahlung der in Luft und in den Emanationen der bekannten radioaktiven Substanzen aktivierten Körper untersuchen. Die Absorbierbarkeit der durch die verschiedenen Substanzen und durch die Luft erregten Strahlen ist sehr verschieden, ebenso ist die Zeitkonstante, die das Abklingen der induzierten Radioaktivität bestimmt, je nach dem Ursprung der induzierten Aktivität verschieden. Es ist demnach wahrscheinlich in der Luft und in der Erde noch ein neuer aktiver Stoff vorhanden.

---

1) Chem. Ber. **35**. 1453—1457.
2) Jahrb. **8**. 359.
3) Chem. Ber. **35**. 3608—3611.
4) Jahrb. **8**. 362.
5) J. Elster und H. Geitel, Physik. Zeitschr. **3**. 574—577.
6) H. Ebert und P. Ewers, Physik. Zeitschr. **4**. 162—166.
7) Phil. Mag (6) **4**. 704—728; Physik. Zeitschr. **3**. 225—230.

Induzierte Radioaktivität. — Über induzierte Radioaktivität liegt eine große Anzahl von Untersuchungen vor.[1] Sie zeigen, daß die Emanationen die direkte Ursache der induzierten oder erregten Radioaktivität sind. Rutherford führt dafür folgende Gründe an:

1. Nur emanierende Substanzen veranlassen erregte Radioaktivität.
2. Bei Herabsetzung der Emanationsfähigkeit durch Glühen der Substanz nimmt auch die Fähigkeit, Radioaktivität zu erregen, ab.
3. Radioaktivität wird erregt, auch wenn nur die Emanation, nicht aber der emanierende Körper selbst zugegen ist; andererseits kann man die aktivierende Wirkung verringern dadurch, daß man die Emanation wegbläst.

Die erregte Radioaktivität läßt sich am leichtesten auf negativ geladenen Leitern nachweisen. Doch werden auch positiv geladene Leiter radioaktiv, wenn entweder genügend große Mengen von Emanation vorhanden sind, oder die Ladung der betreffenden Leiter sehr hoch ist (Sella). Man muß dann wohl annehmen, daß ein Teil der Träger der Emanation, die ursprünglich infolge des Abschleuderns von Elektronen positiv geladen sind, durch Aufnahme von negativen Ladungen umgeladen sind, und somit an einer Anode abgeschieden werden können. Bei den hohen von Sella angewandten Potentialen würden einer solchen Auffassung prinzipielle Schwierigkeiten kaum im Wege stehen.

Das Abklingen der erregten Radioaktivität erfolgt nach einem logarithmischen Gesetze, dessen Zeitkonstante je nach dem Ursprung der Aktivität verschieden ist; man kann also Messungen der Abklingungsgeschwindigkeit zur Unterscheidung der einzelnen radioaktiven Substanzen benutzen.

Becquerelstrahlen. — Über eine genaue Untersuchung der ablenkbaren Strahlen radioaktiven Radiumbromids von W. Kaufmann ist schon an anderer Stelle berichtet worden.[2]

---

1) E. Rutherford, Physik. Zeitschr. **3**. 210—214; **3**. 254—257; E. Rutherford und S. J. Allen, Physik. Zeitschr. **3**. 225—230; Phil. Mag. (6) **4**. 704—723, R. M. Stewart, Science **15**. 1014; S. J. Allen, Science **15**. 1014; J. J. Thomson; Cambr. Proc. **11**. 504; Nature **65**. 550; A. Sella, Cim. (5) **3**. 138—139; **4**. 131—139; Lincei Rend. **11**. (1) 57; **11**. (1) 369—373; **11**. (2) 81—89; F. Henning, Diss. Halle 1902; Ann. d. Phys. **7**. 562—575; P. Curie, Compt. rend. **135**. 857—859; H. Geitel, Arch. d. scienc. phys. et nat. **13**. 113—128.

2) Dieses Jahrb. **8**. 358.

Man unterscheidet bekanntlich bei dem, was man Becquerelstrahlung nennt, zwischen drei Arten von Strahlen[1]:

1. ablenkbaren (Kathodenstrahlen),
2. nicht ablenkbaren, leicht absorbierbaren[2],
3. nicht ablenkbaren, schwer absorbierbaren.

Die Untersuchung der relativen Intensität dieser drei Arten bei verschiedenen radioaktiven Substanzen ist Gegenstand einer Reihe von Abhandlungen[3] gewesen. Zunächst wurde festgestellt, daß alle aktiven Substanzen diese drei Arten von Strahlen aussenden, nur bei Polonium konnten ablenkbare Strahlen nicht gefunden werden, was einer früheren Angabe von F. Giesel[4] widerspricht. Bei Uran scheinen die leicht absorbierbaren Strahlen zu fehlen, oder sie sind wenigstens in geringeren Mengen vorhanden. Bei den übrigen Substanzen sind wenigstens die unter 1 und 2 genannten Strahlen in annähernd gleichem Mengenverhältnis vorhanden. Sie stehen aber nicht etwa in dem Verhältnis zueinander wie Kathodenstrahlen zu Röntgenstrahlen, daß also die einen die Ursache der anderen wären, sondern sie sind unabhängig voneinander. Rutherford und Grier beweisen das dadurch, daß sie durch chemische Prozesse vorübergehend Substanzen darstellen können, bei denen das Mengenverhältnis der beiden Strahlenarten ein ganz anderes ist, und zwar ließ sich die ursprüngliche Substanz in zwei Teile zerlegen, in deren einem die eine Art, in dem anderen die andere Art überwog. Nach einiger Zeit stellt sich die urprüngliche Mengenverteilung wieder her.

Die sehr durchdringenden Strahlen radioaktiver Substanzen hat E. Rutherford[5] untersucht. Es fand z. B., daß die Schichtdicke, die die Intensität der Strahlung auf 50 % herabsetzt, beträgt bei Hg 0,75 cm; Pb 0,90 cm; Cu 2,2 cm; Fe 2,5 cm; 1 % der Strahlung wird noch hindurch gelassen von 7 cm Pb oder 19 cm Fe. Verf. spricht die Vermutung aus, diese Strahlen könnten Kathodenstrahlen mit Lichtgeschwindigkeit sein.

---

1) Jahrb. 8. 358.

2) Nach neueren Untersuchungen bestehen diese Strahlen aus positiv geladenen Teilchen, die allerdings erst durch sehr starke Magnetfelder merklich abgelenkt werden.

3) H. Becquerel, Compt. rend. **134**. 208—211; E. Rutherford u. Miss H. T. Brooks, Phil. Mag. (6) **4**. 1—23; E. Rutherford u. G. Grier, Phil. Mag. (6) **4**. 315—330; Phys. Zeitschr. **3**. 385—390.

4) F. Giesel, Phys. Zeitschr. **2**.

5) Phys. Zeitschr. **3**. 517—520; Nature **66**. 318—319; Science **15**. 1013.

Th. Tommasina[1] hat in der Becquerelstrahlung reflektierbare Strahlen nachgewiesen. Die Entladungsgeschwindigkeit eines Elektroskops wurde verdoppelt, wenn hinter dem strahlenden Radiumpräparat ein Hohlspiegel so aufgestellt wurde, daß die an ihm reflektierten Strahlen das Elektroskop treffen mußten. Es zeigte sich dabei, daß hauptsächlich die Strahlen von großer Absorbierbarkeit reflektiert wurden. Eine Wirkung induzierter Aktivität erscheint nach Anlage der Versuche ausgeschlossen.

Emanation. — Die Emanationen von Thorium- und Radiumpräparaten haben E. Rutherford und F. Soddy[2] eingehend untersucht. Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen ist folgendes: Leitet man ein Gas, das durch Passieren eines mit radioaktiver Substanz gefüllten Rohres mit Emanation beladen ist und infolgedessen leitet, durch eine in flüssiger Luft gekühlte Spirale, so wird in dem Kältebad die Emanation kondensiert, das austretende Gas hat seine Leitfähigkeit verloren. Bläst man jetzt durch die Spirale ein emanationsfreies Gas hindurch, so bleibt dieses nichtleitend, solange die Spirale unterhalb einer gewissen Temperatur gehalten wird. (Bei Radiumemanation —130°, bei Thoremanation —135°). In der Nähe dieser Temperatur wird das durchgeleitete Gas zunächst schwach, bei Überschreitung des „Siedepunkts" der Emanation plötzlich sehr stark leitend, und die Emanation ist in kurzer Zeit aus der Spirale verschwunden. Es ist damit bewiesen, daß die Emanation aus einem wohldefinierten radioaktiven Gase besteht.

Theoretisches. — Einen großen Fortschritt bedeuten die Resultate von E. Rutherford, der teils allein, teils in Gemeinschaft mit F. Soddy eine Reihe von mustergültigen Untersuchungen über Radioaktivität veröffentlicht hat.[3] Thoriumhydroxyd, das aus dem Nitrat mit Ammoniak gefällt ist, erweist sich als bedeutend weniger aktiv als das ursprüngliche Präparat. Durch häufige Wiederholung des Ausfällens, Wiederauflösen, Ausfällen usw. läßt sich die Aktivität auf etwa 25 % der ursprünglichen reduzieren. Überläßt man das so behandelte Präparat sich selbst, so nimmt seine Aktivität allmählich zu, bis schließlich

1) Phys. Zeitschr. **3**. 497—498; Arch. sc. phys. et nat. **13**. 261—273.

2) Proc. Chem. Soc. **18**. 219—220; Chem. News **86**. 291; Science **15**. 1013—1014.

3) Phil. Mag. (6) **4**. 370—396, 569—585; Zeitschr. f. phys. Chem. **42**. 81—109, 174—192; Chem. News **85**. 55—56, 196—197, 261—262, 282—285, 293—295, 304—308; **86**. 97—101, 132—135, 169—170, 199—200.

wieder die Aktivität der Ausgangssubstanz erreicht ist. In dem ammoniakalischen Filtrat ließ sich beim Eindampfen ein Rückstand nachweisen, der sich chemisch nicht von Thor unterscheiden ließ, der aber sehr viel (etwa 100 mal) aktiver war als eine gleiche Gewichtsmenge Thoroxyd. Die Aktivität dieses Rückstandes (Rutherford und Soddy nennen ihn ThX) nimmt mit der Zeit ab bis zu einem ganz geringen Werte. Diese merkwürdigen Erscheinungen lassen sich etwa folgendermaßen erklären: Aus dem Thoriumoxyd bildet sich ein aktiverer Bestandteil ThX mit konstanter Geschwindigkeit. Durch das Ausfällen mit Ammoniak kann man vorübergehend von ThX freie Präparate herstellen. Die Untersuchung des aus dem Filtrate gewonnenen ThX zeigt nun, daß dessen Aktivität mit der Zeit in geometrischer Reihe abnimmt. Nimmt man nun an, daß dies auch geschieht, wenn das ThX noch mit dem Thor gemischt ist, so erklärt sich die normale konstante Aktivität des Thoroxyds dadurch, daß in jedem Momente soviel ThX gebildet wird, daß die Verluste, die infolge der Abnahme der Aktivität des schon früher gebildeten ThX eintreten müßten, gedeckt werden. [Ähnliche Anschauungen sind schon früher von K. Fehrle[1] ausgesprochen worden.] Die Prozesse der Reaktivierung und Entaktivierung lassen sich weder durch physikalische noch durch chemische Eingriffe beschleunigen oder verzögern. Daraus wird geschlossen, daß man es hier mit einem Phänomen zu tun hat, das sich innerhalb des Atoms abspielt. Es wäre demnach die Radioaktivität eine Äußerung chemischer Umwandlung von Teilchen, deren Dimensionen unterhalb der Größe der Atome liegen, oder mit anderen Worten die Erscheinungen der Radioaktivität treten auf, wenn ein Element sich in ein anderes verwandelt.

Es bleibt noch eine Abhandlung von A. Heydweiller über zeitliche Gewichtsänderungen radioaktiver Substanz[2] zu besprechen. Verf. verglich das Gewicht von 5 g radioaktiver Substanz von de Haën in zugeschmolzenen Glasrohr mit einem Gewicht von gleichem Volumen aus demselbem Glase. Es zeigte sich eine Gewichtsabnahme von 0,02 mg pro Tag auf Seite der radioaktiven Substanz. Diese Gewichtsabnahme ist so groß in Anbetracht der geringen Radiummenge, die in dem benutzten Präparat vorhanden ist, daß der Gewichtsverlust bei den besseren Präparaten von Giesel oder Curie schon nach kurzer Zeit deutlich bemerkbar sein müßte. Davon ist aber noch nichts bekannt geworden. Man muß also wohl erst eine

1) Phys. Zeitschr. 3. 130—132, 1901.
2) Ib. 4. 81—82.

Bestätigung der Heydweillerschen Resultate durch Versuche mit besseren Präparaten abwarten, zumal da es nicht ausgeschlossen erscheint, daß der beobachtete Gewichtsverlust dem Glase zuzuschreiben ist, das ja bekanntlich unter der Wirkung intensiver Becquerelstrahlen sich stark verfärbt.

Zusammenfassende Abhandlungen. — Eine Abhandlung allgemeineren Inhalts „über radioaktive Substanzen" veröffentlichen P. u. S. Curie.[1] Radioaktivität ist eine Eigenschaft der Atome; Verbindungen, die gleich viel radioaktive Atome enthalten, sind gleich stark aktiv. Scheinbare Ausnahmen hiervon gibt es allerdings z. B. beim Umkristallisieren, Erhitzen, Glühen usw.; doch nahmen die Substanzen nach einiger Zeit stets wieder ihre früheren Eigenschaften an. Über die Energieverhältnisse kann man zwei Vorstellungen haben:

1. Jedes radioaktive Atom besitzt die Energie, die es ausstrahlt, in der Form von potentieller Energie; dann müßte die Energiemenge allmählich abnehmen, wovon man allerdings im Laufe mehrerer Jahre noch nichts bemerkt hat, auch Gewichtsverluste sind noch nicht sicher konstatiert.[2]
2. Das radioaktive Atom entnimmt die von ihm ausgestrahlte Energie seiner Umgebung, d. h. es wirkt als Transformator Dies könnte geschehen entweder gegen den zweiten Hauptsatz auf Kosten des Wärmeinhalts der Umgebung, oder durch Transformation einer bisher unbekannten, den ganzen Weltenraum durchsetzenden Strahlung.

„Über radioaktive Substanzen und deren Strahlen"[3] schreibt F. Giesel. Der Verf., dem wir sehr wichtige Aufschlüsse für die Chemie der radioaktiven Körper verdanken, stellt kurz zusammen, was besonders über die chemischen Eigenschaften dieser seltsamen Stoffe bekannt ist. Man erhält durch die klare Schrift einen vorzüglichen Überblick über das gesamte Gebiet der Radioaktivität.

Ein Buch von K. A. Hofmann: Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis[4] kann ebenfalls als Einführung in die Kenntnis der Erscheinungen der Radioaktivität empfohlen werden, wenn es auch in Einzelheiten, besonders in dem physikalischen Teil, von Irrtümern

1) Compt. rend. **134**. 85—87.
2) Vgl. die oben referierte Abhandlung von A. Heyweiller.
3) Stuttgart, F. Enke.
4) Leipzig, J. A. Barth.

nicht ganz frei ist, was bei der ungeheuren Menge von häufig direkt widersprechendem Beobachtungsmaterial kaum zu vermeiden sein mag.

Die Gesamtheit der elektrischen Erscheinungen in Gasen behandelt ein Buch von J. Starck.[1] Vom Standpunkt der Ionen- und Elektronentheorie ausgehend, sucht der Verf. die Erscheinungen einheitlich zusammenzufassen. Allerdings hebt er dabei der klaren zusammenhängenden Darstellung wegen, zuweilen nicht mit genügender Schärfe hervor, was theoretische Spekulationen und was experimentelle Tatsachen sind; doch wird dieser Nachteil reichlich aufgewogen durch die wissenschaftliche Anregung, die jeder Leser bei der Lektüre dieses Buches haben wird, dessen Studium für jeden, der sich eingehender mit den einschlägigen Dingen beschäftigen will, warm zu empfehlen ist.

1) Die Elektrizität in Gasen. Leipzig, J. A. Barth.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Stromerzeugung.

Galvanische Elemente.

Auf dem Gebiete der Primärelemente weist das Jahr wiederum eine große Anzahl „Erfindungen", aber nur sehr wenige wirklich brauchbare Ideen auf. Der Referent kann und muß sich deshalb auch dieses Jahr kurz fassen und auf die Wiedergabe aller derjenigen Erfindungen verzichten, welche seiner Überzeugung nach zweifellos wertlos sind, ohne daß ihre Kenntnis Belehrung verspricht. Als ein Beispiel davon, was alles patentiert werden kann, sei erwähnt, daß ein Erfinder (Am. P. 690151, 1900) auf das Erdreich als Elektrolyten verfallen ist, indem er eine Zink- und Eisenelektrode in dasselbe einsenkt, wobei es für den Erfinder das Wesentliche ist, daß die Strombahn in der Richtung des magnetischen Meridians zu liegen kommt!

Mit etwas erhöhtem Interesse hat man sich mit dem Brennstoffelemente beschäftigt. Ist doch das Brennstoffelement die zurzeit einzig denkbare Vorrichtung, um die maximale Arbeit aus dem Verbrennungsprozeß zu gewinnen. Eine von H. Friedenthal ersonnene und der Deutsch. phys. Gesellschaft (Verhandlungen 1902, 387) vorgeführte Maschine, durch welche die maximale Arbeit der Verbrennung vermittelst einer mechanischen Vorrichtung auf einem nichtumkehrbaren Wege geleistet werden soll, kann eben ihrer Nichtumkehrbarkeit wegen nicht im Sinne des Erfinders arbeiten. Die Maschine ist nämlich prinzipiell identisch mit einer Explosionsmaschine, deren heiße Verbrennungsgase streng adiabatisch bis zu sehr tiefen Temperaturen herab arbeiten. Nach des Erfinders Meinung wird auf diese Weise überhaupt keine Energie in der Form von Wärme nach außen verloren, somit alle entwickelte Energie in der Form von mechanischer Arbeit abgegeben. Es ist übersehen, daß der Kolbenrückgang den durch die Carnotsche Gleichung gegebenen Arbeitsaufwand erfordert, welcher als Wärme niederer Temperatur ausscheidet.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Versuche, die Energie der Verbrennung direkt oder durch den Umweg über die Wärme in (elektrische) Arbeit umzusetzen, brachten J. Wright (Cass. Mag. 1902, Bd. 21, 465), sowie W. Bermbach (Helios 1902, 647ff.).

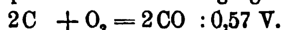
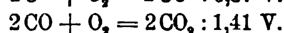
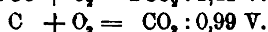
Von allen technisch in Betracht kommenden Brennstoffen ließ sich bisher nur der Wasserstoff zu unzweifelhafter elektromotorischer Wirkung bringen, und zwar direkt, indem er einfach an eine Platinelektrode geführt wurde, welche in einen H-Ionen enthaltenden Elektrolyt tauchte. Bei den technisch wichtigeren Brennstoffen scheint eine solche direkte Verwendung nach den bisherigen Fehlversuchen nicht angängig, und es war daher stets das Bemühen der Erfinder, andere Elektrodenvorgänge ausfindig zu machen, welche dann durch Einführen des Brennstoffes innerhalb oder außerhalb der Zelle wieder rückgängig zu machen wären. Ein solcher Zwischenvorgang wird im allgemeinen, zumal wenn die Regenerierung außerhalb der Zelle erfolgt, einen Verlust an freier Energie verursachen. Dieser Verlust würde aber dann verschwindend sein, wenn man einen Elektrodenvorgang fände, welcher den beiden Bedingungen genügt, daß sein Potential nahe gleich demjenigen ist, welches dem Brennstoff zukommt, und daß der Vorgang durch Zuführen des Brennstoffes mit nicht zu geringer Geschwindigkeit wieder rückgängig gemacht werden kann. Letzterer Bedingung wäre erhöhte Temperatur günstig, da bekanntlich Reduktionen durch Brennstoff bei hoher Temperatur rasch vor sich gehen. Die gleichen Überlegungen gelten natürlich für die Sauerstoffübertragung. Es erscheint daher ein heißes Brennstoffelement eine wahrscheinliche Lösung des Problems (vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 8. 854).[1] Allerdings würden die technischen Schwierigkeiten, (Wärmeverluste, Elektrodenmaterial, event. Wahl eines passenden Diaphragmas) mit der Temperatur sehr steigen.

Sehr einfach hat sich O. Zöpke (D. R. P. Nr. 131596, 1901) ein Wasserstoff-Sauerstoffelement mit Zwischenvorgang gedacht. Er denkt sich kastenförmige Bleischwamm- resp. Superoxydelektroden, deren Wände die porösen Massen bilden und will durch dieselben nach ihrer Entladung Wasserstoff resp. Sauerstoff pressen, um sie zu regenerieren, — womit das perpetuum mobile erfunden wäre, da die verbrauchten Gase durch den Entladungsstrom des Akkumulators bekanntlich unter gleichzeitiger Lieferung von nutzbarer Energie (2 minus 1,7 Volt) immer wieder erzeugt werden könnten.

Auch die Kohlenoxyd-Luftbatterie von O. Britzke (D. R. P. Nr. 131893, 1900) stellt keine mögliche Lösung des Problems dar.

---

1) Ebendaselbst finden sich auch die ungefähren theoretischen Werte der EMK für gewöhnliche Temperatur der drei Vorgänge angegeben:


$$2C + O_2 = 2CO : 0{,}57 \text{ V.}$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2 : 1{,}41 \text{ V.}$$

$$C + O_2 = CO_2 : 0{,}99 \text{ V.}$$

Der Elektrolyt, Bleioxyd, befindet sich hier in feuerflüssigem Zustande in den Poren einer langen, vertikal stehenden Asbestwand, welche einen schmalen, langgestreckten Kasten aus wärmebeständigem Materiale in zwei Hälften teilt. Die beiden Längswände des Kastens sind innen mit je einer Metallplatte, welche als Elektrode dient, belegt. Die schmalen Räume zwischen diesen Elektroden und der den Elektrolyten tragenden Asbestplatte werden einerseits von heißen reduzierenden Gasen (CO, Generatorgas, Naphta, Petroleum), anderseits von heißer Luft durchstrichen. Eine Anzahl solcher Zellen sollen in einer Art gemauerten Ofen zu einer Batterie vereinigt werden. Abgesehen davon, daß der Brennstoff mit dem Bleioxyd lokal reagiert und daß es schwer sein dürfte, ein Diaphragma zu finden, welches schmelzendem Bleioxyd widersteht, ist die Leitfähigkeit der Gase viel zu gering, um technische Wirkungen zu gestatten.

Interessanter sind die Angaben von G. Rosset über ein „galvanisches Element, dessen Depolarisator den Sauerstoff der Luft einatmet“ (Centralbl. f. Akk.- u. Elementenk. 3. 193). Die Kathodenlösung ist Ammoniumcuprat $(NH_4)_2O_2Cu$, welches sich mit der unangreifbaren Kohlenelektrode in einem Diaphragma befindet. Die Anode ist die des Leclanché-Elementes, Zink in Chlorammoniumlösung. Bei Betätigung bildet sich neben Zinkat Ammoniumcuprit $Cu_2O_2(NH_4)_2$ (nicht Kupfer, das sich vielmehr in der Cupratlösung auflöst) und Ammoniak. Die Cupritlösung verwandelt sich nun an der Oberfläche der Zelle stets wieder unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft in Cuprat. Ein Element von 1 l Gesamtinhalt gab, im „Laboratoire central d'Électricité“ in Paris untersucht, etwa 0,09 Amp. ununterbrochen während 33 Tagen = 47,7 Amperestunden. Die Entladungskurve zeigt folgende Tabelle:

Entladungen bei 10 Ω äußerem Widerstande.

Zeit nach Beginn	Erste Entladung		Zweite Entladung mit demselben Depolarisator	
Tage	Spannung	EK	Spannung	EK
0	0,99	1,23	0,91	0,195
1	0,80	0,93	0,79	0,897
2	0,77	0,87	0,79	0,897
3	0,74	0,85	0,75	0,87
5	0,71	0,83	0,72	0,85
7	0,68	0,81	0,685	0,83
21	0,58	0,79	0,685	0,83
26	0,55	0,78	0,685	0,83
33	0,30	0,78	0,685	0,83

Die Erschöpfung der Zelle war beide Male durch Erschöpfung des Zinks hervorgerufen. Leider wurde nicht gegen eine Elektrode konstanten Potentials gemessen. Wenn das „Atmungsloch" des Elementes bei der Arbeit verstopft wurde, so fiel die EK der Zelle, um sich nach Öffnen wieder zu erholen (siehe nachstehende Tabelle)

Zeit nach Beginn Tage	Spannung	EK	Bemerkungen
0	0,69	0,85	Atmungsloch verstopft.
1	0,66	0,83	„ „
2	0,64	0,82	Dasselbe wieder geöffnet.
3	0,66	0,84	„ „ „
4	0,67	0,84	„ „ „
5	0,68	0,84	„ „ „

Da das Element nur schwache, wenn auch sehr konstante Ströme liefern kann, so will der Erfinder drei solcher Zellen einem Akkumulator parallel schalten, welcher auf diese Weise konstant mit sehr geringem Strome geladen wird. An den Klemmen dieses Akkumulators kann dann beliebiger Strom abgenommen werden.

Von Neuerungen, welche sich auf das **Daniellelement** beziehen, verdient die Anordnung von J. Lurye (Am. Pat. Nr. 688788, 1901[1])

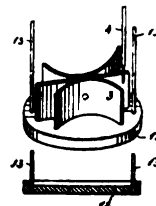


Fig. 56.

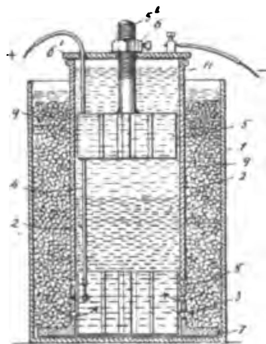


Fig. 54.

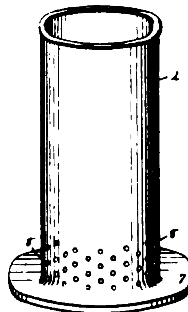


Fig. 55.

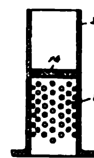


Fig. 57.

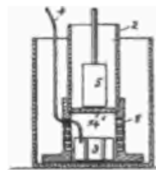


Fig. 58.

Erwähnung. Dasselbe stellt im Prinzip ein Meidingerelement dar (Fig. 54—58). Während bei letzteren der die Kupfervitriolkristalle enthaltende Ballon ins Innere der Zelle hineinragt und deren Quer-

1) Dieses sowie andere die Stromerzeugung betreffenden Patente unwichtigeren Inhalts wurden nach dem Centralblatt f. Akk.- u. Elementenkunde von Dr. F. Peters referiert.

schnitt verengt, umgibt das Vitriolreservoir, welches durch die Gefäßwand und den Einsatzkörper 2 aus isolierendem unten durchlöchertem Materiale begrenzt wird, den Zellenraum, in deren oberem die leichte $ZnSO_4$-Lösung enthaltenden Teil sich die Zinkelektrode 5 befindet, während unten die Kupferelektrode 3 steht. Durch die unter der Kupferelektrode angeordnete Schale 12 kann der von der Zinkelektrode abfallende Schlamm gesammelt und entfernt werden. Die Zinklösung kann durch Diaphragmenplatten oder -zellen (14 und 14′) von der $CuSO_4$-Lösung getrennt werden. Als Vorteile werden gerühmt die große Fassung für $CuSO_4$ sowie die Möglichkeit, die Elektroden ohne Störung der Lösungen zu entnehmen und zu reinigen.

D. R. P. Nr. 134024 (1901) von Fr. May beschreibt ein Meidingerelement der alten Form, bei welchem die Berührungsfläche zwischen den beiden Lösungen zwecks Verringerung der Diffusion durch einen den Kupfervitriolballon konzentrisch umgebenden Glastrichter eingeengt ist.

Kupferoxydul-, Alkali- Zinkelemente. — Mac Alpine Johnson (Am. Pat. Nr. 693274, 1901) verwendet, um die Löslichkeit der Zinkverbindung in der alkalischen Lauge zu erhöhen, einen Zusatz von Cyankalium, Natriumhyposulfit oder Chlorammonium, also Stoffen, welche die Bildung löslicher Komplexe ermöglichen sollen. — Zusatz von Hyposulfit (um die Fällung geringer gelöster Kupfermengen als Sulfid zu bewirken) ist längst bekannt.

Ch. B. Schönmehl (Am. Pat. Nr. 705616, 1900) beschreibt eine kleine Verbesserung in der Stromzuführung und Stromverteilung an seinem Jahrb. **8**. 378 beschriebenen Elemente.

Dem Schönmehlschen ähnlich sind die Elemente von E. M. Fishell und W. R. Clymer (Am. Pat. Nr. 701319, 1901) und von H. B. Taylor (Am. Pat. Nr. 713174, 1902, s. Electrochemical Industrie **1**. 136), auf die hier nur verwiesen sei.

Für **Chromsäure-Zinkelemente** schlägt M. W. Robinson (Am. Pat. Nr. 705148, 1901) statt der Kohlekathode eine perforierte, nickelplattierte Kupferplatte vor, was sehr wohl angängig erscheint, da Nickel sich in der Tat in Chromsäure nach Hittorfs (Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. 396) Untersuchungen passiv verhält. Als Elektrolyt soll reines Natriumbichromat, eventuell mit einem Zusatze von nur $^1/_{20}$ seines Gewichtes an Schwefelsäure verwandt werden, (— was dem Umstande entspricht, daß das Anion SO_4 allgemein die Passivität beeinträchtigt).

Durch Am. Pat. Nr. 689450, 1901 ist H. S. Amwake ein Chromsäureelement geschützt, welches zwei voneinander isolierte, in-

einander stehende poröse Kohlekästen als Kathoden enthält, in deren Innerem sich die Zinkanode befindet. Durch einen Umschalter kann entweder die äußere Kathode in Verwendung kommen, in welchem Falle die Zelle als Zweiflüssigkeitsbatterie wirken soll (— aber nicht wird, da die mittlere Kohleelektrode wahrscheinlich als Mittelleiter funktionieren wird —), oder die innere, in welchem Falle die Zelle infolge verringertem inneren Widerstande zur Lieferung kurz dauernder stärkerer Ströme geeignet sein soll.

Eine Beschreibung der Fabrikation der Elementenkohlen gibt J. Härdén (Elektrot. Anz. **1902**. 1).

Von **anderen Elementkombinationen** ist zunächst die Zelle von A. Hussey und St. Greely Clarke (Am. Pat. Nr. 669834, 1900; Engl. Pat. Nr. 4422, 1901) zu erwähnen (Fig. 59). Der feste Depolarisator befindet sich zwischen dem ringförmigen Kohlekörper *B* und der porösen Röhre *C*, derem Flansch C_1 auf dem Flansch b_2 des Kohlekörpers aufsitzt. Als Depolarisator eignet sich Quecksilbersulfat, als Elektrolyt Kochsalzlösung oder verdünnte Schwefelsäure. Anode ist Zink. Das Element soll, was sehr wahrscheinlich, geringe Lokalwirkung und gleichmäßige EMK haben. Die Anordnung gestattet den Depolarisator nach Maßgabe seines Verbrauches nachzufüllen. Eine nähere Beschreibung des von der Firma Hussey Dynamo Batterie Cie. fabrizierten Elementes findet sich Electr. World **37**. 744. Danach sollen zwei Elemente von je 18 cm Breite und 20 cm Höhe andauernd 15 Watt leisten.

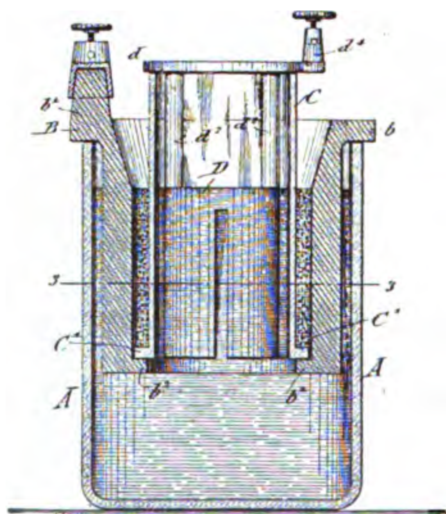


Fig. 59.

Eine Zelle Zn Zn SO_4 Pb SO_4 Pb hat M. Dobilly in Paris ausgestellt (l'Éclair. électr. **31**. 145, vgl. Jahrb. **8**. 379). Die Regenerierung der $PbSO_4$-Elektrode geschieht durch Waschen, Trocknen, wobei Oxydation stattfindet und Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure. EMK $^1/_2$ Volt.

Das Element von Nogier (l'Éclair. électr. **32**. 327) enthält amalgamiertes Aluminium als Anode und eine Kohlekathode in Kochsalzlösung. Es hat 2 Volt. An der Kohle wird bei Betätigung der Zelle

Wasserstoff frei, während das Amalgam sich oxydiert. — Leider muß letzteres auch ohne Strom zu liefern in der Lösung zerfallen.

Wachsender Verbreitung erfreuen sich die **Trockenelemente,** deren beste Fabrikate sich nach Dauerversuchen von A. E. Dobbs (The Electr. Eng. **30.** 146, 1902) bei unterbrochener Entladung (bei 350 Ω Widerstand) den meisten der untersuchten nassen Elemente an Leistungsfähigkeit überlegen zeigten und dabei nur ein Drittel soviel kosteten als diese. Auch in der Praxis der Stationen erwies sich das Trockenelement dem nassen Elemente vielfach überlegen. — Des Grund ist wohl wesentlich der, daß die Selbstentladung, speziell der Angriff des Zinks, wegen der verringerten Diffusion und des Abschlusses der Luft im Trockenelement geringer ist. Auch in anderer Hinsicht sind Trockenelemente meist günstiger konstruiert, als die nassen Zellen.

Ferner sind die verschiedenen Typen von Trockenelementen miteinander verglichen worden, wobei sich Bemerkenswertes ergab. C. F. Burgess (Electr. World **39.** 156) stellte Dauerversuche an mit Produkten von elf verschiedenen Fabrikanten, wobei immer drei sich ziemlich gleichartig erweisende Zellen derselben Herkunft in Serienschaltung verwendet wurden. Die etwa gleich großen (ca. 330 ccm fassenden) Zellen zeigten auffallende Unterschiede. Die bei unterbrochenem Strome gelieferte Wattstundenzahl schwankte zwischen 58,39 und 3,28, die anfänglichen Widerstände zwischen 0,68 und 0,17 Ω. Steigerung der Temperatur um 70° ergab eine Zunahme der EMK um 0,1 Volt. Eine gute Trockenzelle sollte nach dem Verf. 2,27 W.-St. pro Kubikzoll (= 16,4 ccm) bei unterbrochenen Entladungen geben und nicht mehr als 0,2 bis höchstens 0,3 Ω bei gewöhnlichen Dimensionen haben.

Endlich sind die Erfahrungen der Deutschen Reichspost- und Telegraphenverwaltung mit Trockenelementen im Fernsprechbetriebe mitgeteilt worden (Arch. f. Post u. Telegr. 1902, Nr. 12; Elektrot. Zeitschr. **23.** 575). Es wird darauf hingewiesen, daß die Entladung mit konstantem Strome nicht entfernt ein Bild von der Verwendbarkeit im Mikrophonbetriebe gibt, wo es sich um unterbrochene Entladungen handelt, — so wenig, daß von verschieden großen Modellen derselben Type die größere vielfach nicht länger gebrauchsfähig blieb, als die kleinere. Die Gassner- und Hellesen-Elemente, welche sich in der Praxis nahe gleich gut und am besten von allen untersuchten Zellen bewährten, zeigten, mit konstantem Strome entladen, sehr verschiedene Kapazitäten. Die für die Praxis Ausschlag gebenden Eigenschaften sind Erholungsfähigkeit und Mangel an Selbst-

entladung. Unreine Materialien dürfen (wie überhaupt in der Technik des Elementes und Akkumulators) nicht verwandt werden. Der Menge der Flüssigkeit ist sowohl nach oben wie unten eine Grenze gesetzt, welche ohne Beeinträchtigung der Lebensdauer nicht überschritten werden darf. Die Fabrikation von Trockenelementen ist in eminentem Maße Sache der Erfahrung.

Von hierher gehörigen Erfindungen sei die Anordnung einer Trockenbatterie in Form einer Voltaschen Säule von Ch. J. Reed und M. Th. Morill (Am. Pat. Nr. 690770, 1899) erwähnt, bei welcher Vorkehrungen getroffen sind, daß der Elektrolyt nicht durch Überkriechen aus einem Zellenraum in den nächsten die Isolation beeinträchtigt.

Nach G. W. Frazier (Am. Pat. Nr. 688403, 1903) wird das erschöpfte Trockenelement dadurch wieder mit frischem Elektrolyten beschickt, daß man es nach Entfernung eines am Boden befindlichen Stopfens in den Elektrolyten stellt, welcher durch Kapillarwirkung in die poröse Füllmasse hineingezogen wird.

Von weiteren auf Elemente bezüglichen Patenten sei erwähnt, daß A. F. Beyer (D. R. P. Nr. 136187, 1901) die Oberfläche der Kohlenelektroden der besseren Stromzuführung wegen mit geraden oder spiraligen Kupferstreifen galvanoplastisch belegen will.

Die Zellen der Batterie von E. R. Gill (Am. Pat. Nr. 705915, 1901) tragen an ihrem oberen Ende Gewinde, welche mit dem Zink, — und Bukel, welche mit der Kohle in Verbindung stehen und können so in Fassungen gleich Glühlampen hängend eingeschraubt werden. Bei Entfernung einer Zelle schließt eine Feder selbsttätig die Stromleitung kurz.

Nur genannt seien das D. R. P. Nr. 131872 (1901) von E. Friese, welches einen Korkverschluß und das D. R. P. Nr. 128915 (1901) von Dr. C. W. Fraissinet, welches einen mechanischen Verschluß (dem der Bierflaschen ähnlich) zum Gegenstande hat.

Thermoelemente.

Die bereits genannte Zusammenstellung von J. Wright (s. S. 411) führt zwei historisch interessante, in der Literatur des Kontinents, wie es scheint, ziemlich unbekannt gebliebene „Thermogeneratoren" Teslas und Edisons an, welche Erwähnung verdienen. Dieselben beruhen auf der Induktion auf ein Leitersystem von seiten eines Magnetfeldes, welches durch periodisches Erhitzen und Abkühlen des Eisens geändert wird. Edisons Maschine (1887) soll 3 PS gegeben haben.

Die Deutsche Reichspost (Arch. f. Post und Telegraphie und Electr. World 39. 95) hat Thermosäulen im Mikrophonbetriebe versucht,

und zwar mit schlechtem Erfolge; die Anschaffungs-, Unterhalts- und Betriebskosten erwiesen sich als höher als bei Akkumulatorenbetrieb.

Die Thermosäulen von E. Hermite und C. F. Cooper (D. R. P. Nr. 132476 und 133903, 1901), sowie von L. Bénier (D. R. P. Nr. 132924, 1901) sind bereits nach den englischen Patentschriften (Jahrb. 8. 382) referiert worden.

Ch. B. Thwing (Am. Pat. 704595, 1901) verwendet eine Nickelkupferlegierung Ni_3Cu_2 (?) einerseits und Eisen anderseits in seiner Thermokette, deren EMK pro Element bei Flammenerhitzung 0,05 Volt beträgt. Die heißen Lötstellen liegen in einem langgestreckten Kamine, die auswärts liegenden Stellen werden dadurch gekühlt, daß dort die Eisenelektroden zu großen Platten ausgebildet sind, welche die Wärme rasch nach außen abgeben können (Am. Pat. 704596, 1901).

Auf Elemente bezügliche Patente.

Deutschland.

Langville Nr. 128856.
Fraissinet Nr. 128915.
Hermite u. Cooper Nr. 129563, 132476, 133903.
Zöpke Nr. 131596.
Friese Nr. 131872.
Britzke Nr. 131893.
Bénier Nr. 132924.
May Nr. 134024.
Bley Nr. 138227.

England.

d'Infreville Nr. 24627, 1901.
Hussey u. Clarke Nr. 4422, 1901.
Bain u. Hunt Nr. 26729, 1901.
Dickson Nr. 10879, 1901.
Apple Nr. 4520, 1902.
Allison Nr. 2816, 7169, 1902.
Friese Nr. 382, 1902.
Heys Nr. 11340, 1902.
Colietas Nr. 18256, 1901.
Thwing Nr. 15784, 1902.
Tully Nr. 24992, 1901.
Lake Nr. 4254, 1902.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Erny Nr. 690710.
Reed u. Morrill Nr. 690770.
Dion u. Bouton Nr. 691611.
Frees Nr. 693001.
Johnson Nr. 693274.
Brewer Nr. 694089.
Banks Nr. 696924.
Hubert Nr. 700497.
Bair und Soc. anonyme „le Carbone“ Nr. 700598.
Benett Nr. 701253.
Fishell u. Clymer Nr. 701319.
Heidel Nr. 685278.
Eyanson Nr. 688077.
Amwake Nr. 689450, 702760, 707372.
Bainville Nr. 689776.
Jahr Nr. 690151.
Delafon Nr. 702544.
Sperry Nr. 703673/4.
Seddon Nr. 704125.
Thwing Nr. 704595/6.
Robinson Nr. 705148.
Schönmehl Nr. 705616.
Gill Nr. 705919.
Panikoff Nr. 706340.
Slocum Nr. 707363.
Street Nr. 707731.
Klinker u. Gabrielsky Nr. 710278.
Cook Nr. 710953.
Britzke Nr. 711614.
Gove Nr. 712668.
Taylor Nr. 713174.
Kitsee Nr. 713652.

Akkumulatoren.

Bleiakkumulator. — Die Entwicklung der Akkumulatorenindustrie in den letzten Jahren ist von anonymer, offenbar sehr sachverständiger Seite (Centralbl. f. Akk.- u. Elemententk. 3. 261) treffend in den Worten zusammengefaßt worden: „Die Großfabrikanten sahen mehr und mehr von den theoretisch sehr schönen, praktisch aber wertlosen Erfindungen der letzten Jahre ab und konstruieren heute alle einen Akkumulator, dessen Konstruktion die denkbar einfachste ist. Infolgedessen sind die Fabrikate verschiedener Firmen einander so ähnlich geworden, daß man den Akkumulatorenverkauf heute im reinsten Sinne des Wortes ein Bleigeschäft nennen kann." Nur kann mißverständlich gedeutet werden, daß die Erfindungen „theoretisch sehr schön" seien. Diese Erfindungen, in denen auch im Jahre 1902, wie die folgenden Seiten zeigen, keine Ebbe eingetreten ist, betreffen in den weitaus meisten Fällen Anordnungen, zu deren Gunsten überhaupt nichts als das Kriterium einer gewissen — häufig noch recht zweifelhaften — Neuheit spricht. In vielen Fällen liegt gewiß der Erfindung ein theoretisch richtiger Gedanke zugrunde, welcher aber auf komplizierte, weil neu sein sollende Weise und zum Nachteile anderer wichtigerer theoretischer und praktischer Erfordernisse (in erster Linie Einfachheit und ein angemessener Herstellungspreis) zu realisieren gesucht wird. Allerdings weiß die Theorie über die Hauptsache, die Lebensdauer einer Konstruktion, so gut wie nichts auszusagen, und es kann in Anbetracht dessen, daß verfehlte Erfindungen doch immer noch Opfer fordern, nur immer wieder darauf hingewiesen werden, daß ein Urteil über die Brauchbarkeit einer von vornherein annehmbar erscheinenden Neuerung hier allein durch Dauerversuche unter Verhältnissen, welche den technischen möglichst ähnlich sind erbracht werden kann.

Die Fabrikationsweise der leistungsfähigen Firmen ist heute wesentlich insofern eine einheitliche und einfache, als sie als Positive hauptsächlich sogenannte Großoberflächenplatten fabrizieren, wobei stets Platten aus massivem Blei mit großer Oberfläche durch ein „Schnellformationsverfahren" oberflächlich in Superoxyd verwandelt werden. Es gibt wohl zur Zeit keine größere Fabrik mehr, welche diese haltbare und billige Plattenart nicht herstellt, deren Unarten (besonders größeres Gewicht und ein etwas geringerer Nutzeffekt) für ihre Hauptverwendung, in stationären Anlagen, nicht wesentlich in Betracht kommen.

Eine Beschreibung der auf der Düsseldorfer Ausstellung ausgestellten Typen findet sich im Centralbl. f. Akk.- u. Elemententk. 3.

128, 165, 182, 221, 233. Ebendaselbst S. 1 und 17 sind die nichts wesentlich Interessantes bietenden Akkumulatoren der Panamerikanischen Ausstellung in Buffalo beschrieben. — Amerikanische Automobilbatterien bespricht A. Bainville, l'Électricien **23**. 6). Die Kapazitäten schwanken zwischen 7,3 und 20 A.-St. (Batt. Sperry, vgl. Jahrb. **8**. 390) pro Zellenkilo.

In Frankreich, wo das Interesse sich stets besonders lebhaft der leichten, transportablen Zelle zugewandt hat, sind von seiten der Marine mit Hinblick auf die Unterseeboote Dauerversuche mit Automobilbatterien angestellt worden. Wenn man einem nichtoffiziellen Berichte (Résumé des essais d'endurance Impr. de Vaugirard, Paris; l'Éclair, électr. **32**. 229; Centralbl. f. Akk.- u. Elementenk. **3**. 153, 232) Vertrauen schenken darf, haben von 21 konkurrierenden Zellen nur 5 die 251. Entladung überlebt, worunter 4 mit ausschließlich gepasteten Platten.

Für den Techniker von Interesse ist die S. 316 besprochene Mitteilung von C. Liebenow: Über die Anwendung der Fuchsschen Methode in der Akkumulatorentechnik.

Entsprechend dem zunehmenden Erfolge, welchen die **Großoberflächenplatten** aufzuweisen haben, sind die Patente, welche dieselben betreffen, im vergangenen Jahre besonders zahlreich gewesen. Diese Platten werden auf die verschiedenartigste Weise hergestellt.

Durch Guß: Die Platte von B. Kuettner (Am. Pat. Nr. 690589 und Engl. Pat. Nr. 15463, 1901) besteht, wie Fig. 60 erkennen läßt aus keilförmigen Gebilden, welche in abwechselnden Feldern vertikal und horizontal verlaufen, wobei die Gebilde der einen Plattenseite die der anderen kreuzen. Dadurch ist Zirkulation des Elektrolyten sowie gleichmäßige Stromverteilung in horizontaler und vertikaler Richtung ermöglicht. Die negative Platte (Fig. 61) besteht aus zwei gegeneinander versetzten Gitterhälften gleichfalls mit keilförmigem Stabquerschnitt. Die Hälften sind durch kleine kurze Zapfen an den Kreuzungsstellen miteinander verbunden. Das Gitter, dessen Stromverteilung gleichfalls eine gute ist, faßt viel Masse, welche einen einzigen zusammenhängenden Block bildet.

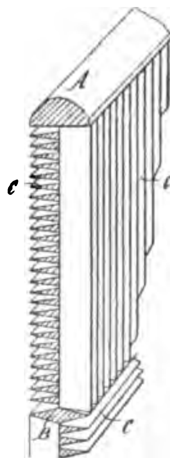


Fig. 60.

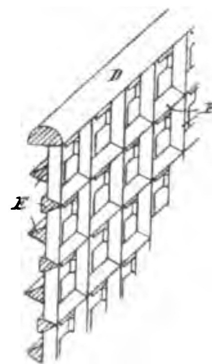


Fig. 61.

Eine der Frankeschen (s. Jahrb. S. 398) ähnliche Gießform, welche ein leichteres Herausnehmen der gegossenen Platte ermöglicht, haben sich Dr. Lehmann und Mann (D. R. P. Nr. 126320, 1898) patentieren lassen.

Durch Schneidewerkzeuge: N. Rudy (D. R. P. Nr. 128030, 1900) schneidet Rippen aus einer Bleiplatte vermittelst eines Schneiderädchens aus, welches sich zwangläufig gegen die Bewegungsrichtung der Platte dreht.

F. Kraus und Dr. A. Pfaff (D. R. P. Nr. 128512, 1901) gehen von Rippenplatten aus, deren Rippen durch Walzen, Pressen oder auf andere Weise so umgelegt werden, daß die Oberfläche nahezu eine glatte Fläche bildet. Darauf werden die Rippen mittels eines Stahles senkrecht zu ihrer Längsrichtung in beliebiger Tiefe durchschnitten, wobei sie wieder aufgerichtet werden und das Aussehen eines Kammes erhalten. Werden die Schnitte tiefer als bis zur Mitte der Platte geführt, so entsteht ein Bleigitter, das gepastet für negative Platten dienen soll.

W. Stockmeyer (D. R. P. Nr. 135080, 1901) hat eine Maschine konstruiert, welche es ermöglicht, formierbereite Großoberflächenplatten fast ohne Anwendung irgend welcher Handarbeit aus Preßblei herzustellen. Die Maschine zeigt schematisch Fig. 62—64. Das aus der Presse *b* kommende Bleiband *c* läuft über die Führungswalzen *d*, zwischen denen es durchhängt, damit während der Zeit des Neufüllens der Presse keine Stockung eintritt, und tritt durch die Vorschubwalzen *e* und die Führungsteile *ff* ruckweise fortbewegt unter die rasch hin und her schwingenden, von beiden Seiten wirkenden Messer *g* (D. R. P. Nr. 128608 s. Jahrbuch S. 395). Diese arbeiten aus dem

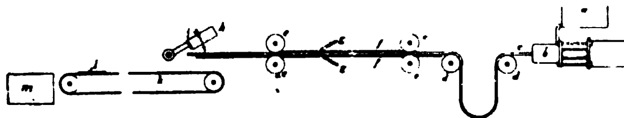


Fig. 62.

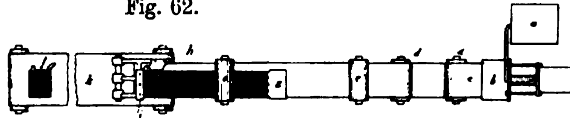


Fig. 63.

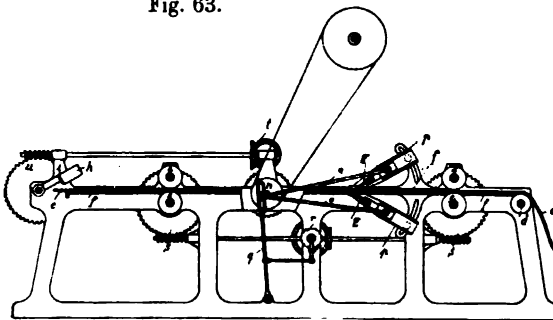


Fig. 64.

Blei in der aus Fig. 65 ersichtlichen Weise Rippen heraus, welche senkrecht oder schräg zur Bewegungsrichtung des Bleies verlaufen. Dabei bleibt auf dem Bleibande ein unbearbeiteter Rand, aus welchem beim Weiterrücken durch die Stanzvorrichtung *h* die Stromzuführungsteile ausgestanzt werden. Gleichzeitig schneidet das Messer *i* die

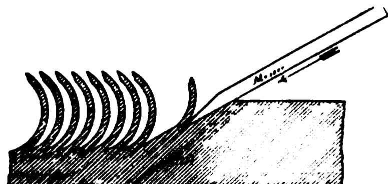


Fig. 65.

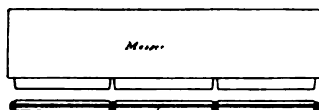


Fig. 66.

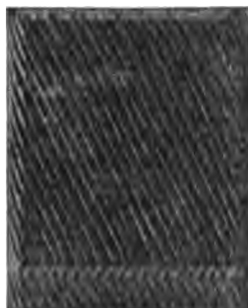


Fig. 67.

Platten *l* ab, welche auf das Transportband *k* fallen und auf diesem in den Formierraum befördert werden. Die eigentümliche Form des Messers (Fig. 66) gestattet auch profilierte Bänder zu bearbeiten, bezw. Rippen aus dem glatten Bande auszusparen. Die von den Akkumulatorenwerken System Pollak mittels dieser Maschine fabrizierte Großoberflächenplatte zeigt Fig. 67 im Muster.

Durch Pressen: Die Thüringer Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Berlin, fabriziert eine Großoberflächenplatte aus gepreßtem Blei, deren Oberfläche durch Behandlung mit Quarzsand vor der Formation aufgerauht wird (Centralbl. f. Akk.- u. Elementenk. **3.** 145).

A. d'Arsonval und G. Vaugeois (Engl. Pat. Nr. 10191, 1901; D. R. P. Nr. 131792 und 133884, 1901) stellen Bleibänder mit sehr feinen Rippen durch Hindurchpressen von Blei durch ein kammartiges resp. von zwei tiefgeschnittenen Schrauben (s. Fig. 68—70) gebildetes Preßmundstück her (vgl. l'Éclair. électr. **30.** 69).

A. F. Madden (D. R. P. Nr. 129397, 1901; Engl. Pat. Nr. 12974, 1901) beschreibt eine Preßmatrize mit einer Anordnung, welche das Abstreifen des fertigen Stückes erleichtert.

Andere Herstellungsweisen: O. R. Schulz (D. R. P. Nr. 130917, 1901) faltet eine Wellblechplatte aus einem Bleiblech und hebt mittels einer Schneidevorrichtung aus dem Rande der tiefen Falten Lappen heraus, um die Stabilität zu erhöhen, sowie um die Oberfläche noch weiter zu vergrößern.

Nach E. H. Winkes (Am. Pat. Nr. 711917, 1902) wird ein Bleiblech mit gerauhter Oberfläche mit Einschnitten sowie Vertiefungen und Erhöhungen versehen, danach gefaltet, so daß die Einschnitte in den Knick der Falten zu liegen kommen und schließlich mit einem Rahmen umgossen.

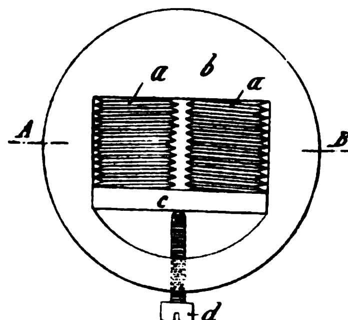


Fig. 68.

Das Am. Pat. Nr. 703420 (1899) von R. M. Hunter beschreibt eine abgeänderte Fabrikationsweise der Chloridakkumulatorenplatte, welche bekanntlich Spiralen aus Bleiblech in den Öffnungen einer massiven Platte eingesetzt enthält. Um den Kontakt zwischen Platte und Spirale zu verbessern, wird in einer geeigneten Gießform das Blei unter Druck um die Spiralen herumgegossen, während gleichzeitig, um Schmelzen der Spiralen zu verhüten, von der Seite kalte Luft durch dieselben geblasen wird.

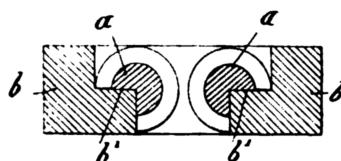
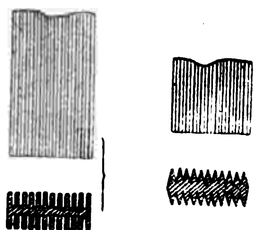


Fig. 69.

Zum **Formieren** der Großoberflächenplatten liegen eine Anzahl Vorschläge vor.


Fig. 70.

F. Peters hat Formierungsversuche veröffentlicht (Centralbl. 2. 293, 305, 321; 3. 83, 112, 140, 246). Hervorgehoben sei, daß 0,37 und 4,42prozentige H_2SO_4 bei 0,4 Amp./qdm nur etwa 0,3% — und das oft vorgeschlagene $MgSO_4$ in Lösungen von 150 g und 600 g im Liter bei 0,3 Amp./qdm nur höchstens 0,05% der theoretischen Superoxydausbeute ergab.

Im D. R. P. Nr. 132450 (1901) schlägt F. Peters als Formierungsmittel NH_3-Lösungen von nicht über 2% NH_3 event. unter Zusatz von geringen Salzmengen vor. 5prozentiges NH_3 erwies sich dagegen als ungeeignet.

Das längst Bekanntes und technisch Ausgeführtes enthaltende Am. Pat. Nr. 699492/3 (1899) von Rufus N. Chamberlain beansprucht Ameisensäure oder besser Essigsäure in verdünnter H_2SO_4 als Formierflüssigkeit. Als Kathode wird die in einer vorangegangenen Operation peroxydierte Elektrode verwandt. Dieselbe wird so gleich-

zeitig reduziert und darauf, um die Reste schädlicher Anionen zu entfernen, in einem gesonderten Bade weiter reduziert.

W. Morrison (Am. Pat. Nr. 711997, 1901) hält es für zweckmäßig, der Formierlösung (Chlorate, Nitrate u. dgl.) Fluorwasserstoffsäure zuzusetzen, um eine haltbare Masse zu erzeugen.

In der Erkenntnis, daß die Einhaltung einer nicht zu hohen Temperatur beim Formieren notwendig ist, hat sich H. M. Martin (Am. Pat. Nr. 704451, 1901) die Anwendung einer Kühlschlange, durch welche die Temperatur unterhalb 46° gehalten wird, schützen lassen.

Gepastete Platten. Den vorliegenden Patenten nach zu urteilen, scheint es besonders auf diesem Gebiete, das seit Faure wie kein anderes die Erfindertätigkeit angelockt hat, immer schwerer zu werden, noch gute und neue Gedanken zu haben. Aus der Fülle des hier vorliegenden Materials stellt das nachfolgende nur eine relativ sehr geringe Auslese dar.

Der Akkumulator „Termite“, welchen die bekannte Automobilfirma Dion-Bouton et Cie. fabriziert, hat ein Doppelgitter. Dasselbe wird durch Gießen in einer Form hergestellt, in deren Mitte sich ein (für Automobilplatten 3 mm dicker) Kamm befindet, zwischen dessen Zähnen das Blei fließt, welches so die beiden Gitterhälften miteinander verbindet (l'Électricien **22**. 369).

Die Platte von W. L. Silvey (Am. Pat. Nr. 693453, 1901) ist der oben beschriebenen Platte von Hunter (S. 12) ganz ähnlich, nur daß die Streifen aus gewelltem Blei, bevor sie zu Spiralen gebogen werden, noch mit Masse bestrichen werden.

Nach E. G. Steinmetz (Am. Pat. Nr. 704767, 1900) werden die Bleichloridpastillen des Chloridakkumulators nicht mehr geschmolzen, sondern aus Pasten in Pressen geformt und dann in einem Elektrolyten reduziert, in welchem das Chlorid löslich ist, wobei das Blei in zusammenhängender kristallinischer Form sich ausscheidet.

Die Platten des Akkumulators „l'Étampé“ der Société anonyme d'Électricité et d'Applications électriques d'Arras (l'Éclair. électr. **31**. 169) sind aus kleinen durch Stanzen erzeugten Gittern, welche mit reinem, porösem Blei gefüllt und darauf formiert sind, in der Weise zusammengesetzt, daß diese Plättchen nur an zwei hervorragenden Punkten in Rahmen eingelötet sind, so daß sie sich ausdehnen können (l'Éclair. électr. **31**. 168).

E. J. Clark (Am. Pat. Nr. 700898, 1902) pastet Gitter mit horizontal verlaufenden, über Rahmen und Stromzuführung hervorstehenden Gitterstäben und walzt darauf das Ganze, wonach die Stäbe muldenförmig die Masse umfassen.

Nach dem D. R. P. Nr. 134701 (1900) der Knickerbocker Trust Cie. wird fein verteiltes oxydfreies Blei unter 100—130 kg/qcm bis zu einem scheinbaren spezifischen Gewicht von 10 und darüber gepreßt, wodurch eine Platte von ausreichender Kapazität erhalten werden soll.

Der Träger der Platte von D. Tommasi (D. R. P. Nr. 132624, 1901) besteht aus Lamellen, welche in Gruppen in der Weise angeordnet sind, daß in der Art der Felder eines Schachbretts abwechselnd die Lamellen horizontal und vertikal verlaufen. In der Mitte jedes Feldes ist ein Loch vorgesehen, durch welches der Elektrolyt zirkulieren kann (s. a. Compt. rend. **135**. 1328).

Zu immer neuen Formen werden auch die unpraktischen runden Elektroden variiert:

A. Meyret (Engl. Pat. Nr. 22019, 1900) stellt sie dar, indem er durch Pressen eine Masseröhre erzeugt, welche dann mit massivem Blei vollgegossen wird.

Owen T. Brugg jr. (Am. Pat. Nr. 695707, 1900) reiht rosettenresp. sternförmige Bleikörperchen auf einen Bleistab auf. Die eine große Oberfläche aufweisende Elektrode ist als positive Elektrode im Innern eines Zinkzylinders gedacht, welcher die negative bildet.

A. Bainville (D. R. P. Nr. 128377, 1901) preßt Bleistäbe von strahlenförmigem Querschnitt und füllt den Raum zwischen zwei benachbarten Streifen mit Masse aus.

W. Kennedy-Laurie-Dickson (Engl. Pat. Nr. 10879, 1901) verwendet perforierte Hohlzylinder aus Bleiblech, welche die Masse umfassen.

d'Altoff-Tobiansky (Franz. Pat. Nr. 313449; l'Éclair. électr. **31**. Spl. 6, 48) rollt die beiden Elektroden, welche je aus einem biegsamem, gepasteten Bleigewebe bestehen und durch eine Isolierschicht voneinander getrennt sind, in der Art wie bei den alten Plantéschen Zellen zu einer Spirale zusammen.

Tellerförmige horizontal liegende Elektroden in der Anordnung der alten Voltaschen Säule finden sich, seitdem sie Tribelhorn (Schweizerische Akkumulatorenwerke Tribelhorn, A.-G., s. Jahrb. **6**. 262) in die Technik gebracht hat, häufig in der Patentliteratur. Tribelhorn selbst hat für Automobilbatterien (vgl. die Beschreibung der Fabrikation Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 662) diese Anordnung (für welche Engl. Pat. Nr. 13048 (1901) eine kleine Abänderung beschreibt), aufgegeben. Er ordnet nunmehr positive und negative Elektroden, welche sich in einen tiefen säuregefüllten Troge befinden, ganz in der üblichen Weise an. Dieselben liegen

jedoch horizontal übereinander und gleichen umgekehrten flachen Trichtern, durch deren Öffnungen bei der Ladung die Gase entweichen und dabei den Elektrolyten mitführen, welcher auf der oberen Tellerseite wieder nach unten abfließt.

Der Kuriosität halber sei erwähnt, daß die Knickerbocker Trust Cie. (D. R. P. Nr. 125306, 1899) Mittelleiterelektroden nach Art der älteren Tribelhornschen Teller aus Masse ohne Anwendung von Metall formt und formiert, wobei sich die eine Seite superoxydiert, die andere reduziert. Eine solche Batterie soll in 13 Tagen „nur" 3 % der Energie verloren haben. Von der Haltbarkeit hat die Erfinderin eine gute Meinung.

Interessant ist das Engl. Pat. Nr. 16128 (1901) von Tribelhorn, in welchem eine Versuchsanordnung von Liebenow, der gezeigt hat, daß die Kapazität einer Platte durch Hindurchpressen

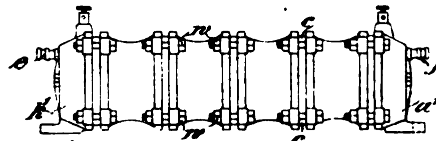


Fig. 72.

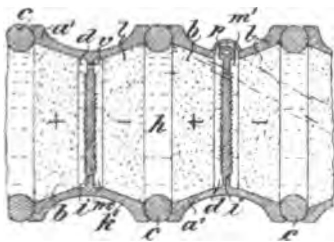


Fig. 71.

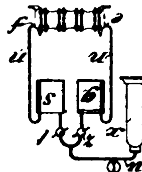


Fig. 73.



Fig. 74.

des Elektrolyten durch die poröse Masse beträchtlich erhöht werden kann (Zeitschr. f. Elektroch. 4. 63), zu einer technischen Konstruktion verwandt wird. Die Anordnung ist aus Fig. 71—74 ersichtlich, in welcher *h* den Elektrolyten, *c* Kautschukdichtungen und die schraffierten Teile Bleiträger und Behälter bedeuten.

Wiederholt ist vorgeschlagen worden **Träger oder Stromzuführung aus leichterem Material** zu machen. Daß man unter günstigen Bedingungen, nämlich weitgetriebener unterbrochener Entladung mit schwachem Strome, erhebliche Energiemengen einer derartigen Konstruktion entnehmen kann, beweisen die Angaben, welche A. Ricks über seine Jahrb. 8. 392 beschriebenen Zelle macht. Er erhielt auf 1 kg Gesamtzellengewicht bis zu 46 Wattstunden (Centralbl. f. Akk.- u. Elementenk. 3. 29).

J. H. W. Ölkers (D. R. P. Nr. 131094, 1901) bettet die Masse ins Innere zweier jalousieartig durchbrochener Celluloidtaschen,

J. C. G. Méran (Engl. Pat. Nr. 5366, 1902) in Behälter, welche aus porösem gebrannten Magnesiumsilikat bestehen.

Über den Akkumulator von Fortun und Semprun mit Aluminium als Träger (Jahrb. **8.** 392, Franz. Pat. Nr. 309307, 1901) bringen l'Éclair. électr. **30.** Spl. XCVII und Centralbl. f. Akk.- u. Elementenk. **3.** 120 Angaben, wonach der Träger der negativen Platte siliciumhaltiges Aluminium ist. Der Elektrolyt ist eine salpetersaure Lösung von Bleinitrat. Die Spannung beträgt 2,15—1,75 Volt, die Kapazität 47 Wattstunden pro Kilo Zellengewicht.

Verbleites Aluminium (event. nach vorheriger Verzinnung oder Verkupferung) verwenden Blanc (Franz. Pat. 313499, 1901; l'Éclair. électr. **30.** Spl. XCIV) und Galy und Rain (l'Éclair. électr. **33.** Spl. CVIII).

Von Rezepten zur **Bereitung der Masse** seien die folgenden erwähnt:

Z. Stanecki (D. R. P. Nr. 134175, 1899) pastet mit einer Mischung aus Bleioxyden und Wasser, taucht die getrockneten Platten in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 und trocknet nochmals.

W. E. Winship (Am. Pat. Nr. 703875, 1901) empfiehlt Reduktion der gepasteten Platte in alkalischer Lösung, in welcher die Paste etwas löslich ist. Er hebt hervor, daß der so niedergeschlagene Bleischwamm eine dichte, faserige Struktur besitzt.

Bleistaub wird von E. Pohl (D. R. P. Nr. 133246, 1899) in der Weise hergestellt, daß das durch eine der bekannten Verstäubungsvorrichtungen oder durch Gegeneinanderführen zweier Metallstrahle verstäubte Blei durch einen geeignet geführten Gasstrahl noch weiter zerstäubt wird.

Fr. W. Bühne (D. R. P. Nr. 126737, 133230, 136152, 1900) zerfurcht kreuz und quer die Oberfläche eines Bleibleches vermittelst Façonwalzen und hebt vermittels eines hinter den Walzen arbeitenden Messers aus der Metalloberfläche dünne Bleispäne (von 0,2 mm Dicke) heraus, welche für Großoberflächenplatten Verwendung finden können: oder es werden nur die hervorragenden Spitzen des bearbeiteten Bleies abgeschnitten und so ein Bleipulver erhalten.

Die Schmiermaschine von Th. Pescatore zeigt Fig. 75. Beim Hin- und Hergehen des die Masse enthaltenden Kastens (6) arbeitet die runde Kante (7) desselben die Masse in das Gitter (5) hinein, während die Gummistreifen (8) die Oberfläche glätten.

Weitere Patente: A. F. Clark (Am. Pat. Nr. 703895, 1900) verwendet als Isolation zwischen den Platten Ebonitrahmen mit

jalousieähnlichen Horizontalrippen, welche sich fest gegen die positive Platte legen, so daß die abfallende Masse in den Ecken liegen bleibt.

Das Engl. Pat. Nr. 1981, 1901 von J. Th. Niblett beschreibt einige Anordnungen an Hochspannungsbatteriezellen um möglicheste

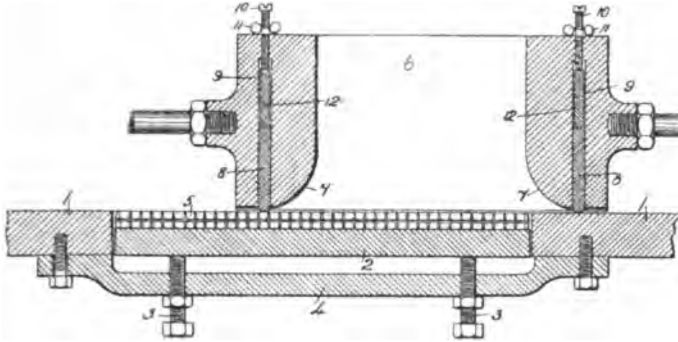


Fig. 75.

Isolation aufrecht zu erhalten. Das Zellenglas befindet sich in einem weiteren mit Öl gefüllten Glase. Gleichzeitig ist gegen Verspritzen und Vergießen der Säure Vorkehrung getroffen.

Nichtbleiakkumulatoren.

Mit erhöhtem Interesse hat sich die Aufmerksamkeit seit der Erfindung Edisons den Zellenkombinationen mit leichteren Stoffen als Blei zugewandt. Auch ist aufs neue vorgeschlagen worden, wenigstens die eine Elektrode des Bleiakkumulators durch eine leichtere zu ersetzen. Indessen bieten auch diese letztjährigen Vorschläge nichts, was besondere Hoffnungen rechtfertigte, — vielleicht mit Ausnahme der Edisonschen Konstruktion, welche weiter unten zu besprechen sein wird.

Die Angelegenheit hat zahlreiche Erörterungen über die Chancen eines neuen leichten Nichtbleiakkumulators hervorgerufen.

A. L. Marsh (Electr. World **39**. 996) hat die pro Gewichtseinheit theoretisch verfügbare Ampèrestundenzahl nachfolgender Vorgänge zusammengestellt (die Zahlen sind auf das Kilo umgerechnet):

Positives Material:			Negatives Material:		
PbO_2	$PbSO_4$	224 A. St.	Pb	$PbSO_4$	258,6 A. St.
NiO_2	NiO	590,5 „	Fe	Fe_2O_3	143,3 „
NiO_2	Ni_2O_3	295,3 „	Fe	FeO	95,5 „
Ni_2O_3	NiO	324,0 „	Fe	Fe_3O_4	127,4 „
AgO	Ag	431,5 „	Cd	CdO	477,9 „

Positives Material:			Negatives Material:		
Ag_2O | Ag	230,6	A. St.	Zn | $ZnCl_2$	823	A. St.
CuO_2 | Cu	1120	„	Cu | CuO	841	„
CuO_2 | CuO	560	„	Cu | Cu_2O	420,5	„
CuO | Cu	671,8	„			
Cu_2O | Cu	433,3	„			
Cl	754,8	„			

Die Potentiale von Ag_2O gegenüber folgenden Stoffen in Alkali werden mitgeteilt:

Zn	+1,32	NiO_2	—0,4
Cd	+0,95	Ag_2O_2	—0,15
Fe	+0,85	Ag_2O	0
Cu	+0,56	CuO	+0,4
		Cu_2O	+0,47

Ein Zink-Nickelsuperoxydakkumulator würde danach der Größe der EMK nach mit 1,72 Volt obenan stehen.

Über Nichtbleiakkumulatoren im allgemeinen und den Edisonakkumulator im speziellen haben sich ferner geäußert: F. Peters (Chem. Zeitschr. I. 626, 657, 689), Hugh Rodman (Electr. World **40.** 488), H. Norden (Centralbl. f. Akk.- u. Elementenk. **3.** 209).

Zink-Bleisuperoxydakkumulator. Mit Zellen: Zn-Amalgam — saure $ZnSO_4$-Lösung — PbO_2 hat O. Gabran (Zeitschr. f. Elektrotechn. 1902, 571) Versuche angestellt und nach 1 1/2 jähriger Beobachtung eine günstige Meinung von der Brauchbarkeit dieser Zellen erhalten. Die Amalgamelektroden bestanden aus amalgamierten Kupferblechen, welche mit ihren unteren Enden in Quecksilber tauchten. Als Elektrolyt diente eine gemischte Lösung von $ZnSO_4$ und H_2SO_4. Die Amalgamelektrode erwies sich als vortrefflich umkehrbar, indem die Spannung bei der Ladung nicht über 0,45 Volt und bei der Entladung nicht unter 0,35 Volt (gegen Cd gemessen) hinausging. Die Positive zeigte infolge des größeren Widerstandes des Elektrolyten etwas geringere Kapazität als im Bleiakkumulator. Die eine der untersuchten Zellen lieferte 23 Wattstunden pro Zellenkilo, also nicht sehr viel.

Ähnlich ausgeführte Zn-Amalgamelektroden beschreibt L. Bomel und Bisson, Bergès u. Cie. (D. R. P. Nr. 124518, 1900, Zusatz zu Nr. 96682, 1897).

Eine Zink-Bleisuperoxydzelle mit Übereinanderlagerung der Elektroden nach Art des Meidingerelementes hat sich d'Infreville

(Engl. Pat. Nr. 24627, 1891, Am. Pat. Nr. 687885, 1901) schützen lassen.

Von mehreren Seiten ist der alte Vorschlag **Chlor** an der positiven Elektrode zu verwenden erneuert worden. So von M. Rosset (Franz. Pat. Nr. 315939, 1901; l'Éclair. électr. **31.** Spl. CXLIII), dessen Elektrolyt (Salzsäure, Zinkchlorür) von einem chlorierten Kohlenwasserstoff überschichtet ist, in welchen die Zinkelektrode in der Ruhezeit hineingezogen werden soll, um vor dem Angriff des Elektrolyten geschützt zu sein. Die positive, unangreifbare Elektrode ist von Chlorwasser „oder Chlorhydrat" umgeben. Die Zelle hat 2,1—2,46 Volt. Das Ganze soll unter Druck stehen, um höhere EMK zu erhalten.[1] Mg, Al (für Primärelemente vorgesehen) statt Zn geben 3,43 bezw. 4,04 Volt. Ähnlich Pisca (l'Éclair. **29.** Spl. CLXII).

Eine Zelle Zn — Zn Br_2 — Br (an Kohle) mit der EMK 1,7 Volt bespricht in unklarer Weise H. H. Dow (Trans. Am. Electroch. Soc. I, 127).

Diesen schüchternen Versuchen gegenüber sind es **Zellen mit alkalischen** (am Zellenvorgange meist unbeteiligten) **Elektrolyten,** welche das Interesse beherrschen.

Über Edisons Eisen-Alkali-Nickelsuperoxydzelle (Jahrb. **8.** 402) hat das verflossene Jahr leider noch keine wesentliche Klarheit gebracht. Der Erfinder hat sich damit begnügt, einige wenige lückenhafte Angaben in nicht fachmännischer Weise gelegentlichen Interviewern zu machen.

Fig. 76 zeigt eine Entladungskurve, Fig. 77 Entladungskurven in verschiedenen Zeitpunkten einer längeren Versuchsperiode. Kurve A bezeichnet die 1., B die 137., C die 157. und D die 313. Entladung. (Ohne nähere Angaben mitgeteilt von S. Scheldon. Electr. World **39.** 346, über die Form der Kurven s. a. S. 320.)

Nach 700 Ladungen und Entladungen soll die Zelle keine Anzeichen von Verschlechterung gezeigt haben. Mit einer Batterie von 21 Zellen und 1500 kg Gewicht konnte ein Wagen, dessen Totalgewicht 4880 kg betrug, über 100 km bei 18 km Durchschnittsgeschwindigkeit auf ungünstigem Terrain fortbewegt werden (womit der Rekord leichter Bleiakkumulatoren nicht erreicht ist). Der Erfinder ist überzeugt, daß es seine Erfindung einst auch dem mäßig Begüterten ermöglichen wird, sich des Vorteiles eines elektrischen Automobiles zu bedienen. Für einen einmaligen Mietspreis von 700 Dollar und gegen eine Entrichtung von $^1/_2$ Dollar für die

---

1) Die Zunahme der EMK berechnet sich aber bekanntlich für Steigerung des Chlordruckes auf das Zehnfache zu nur 0,058 Volt.

wöchentliche Ladung soll die Batterie in die Hände des Publikums gegeben werden können (Electr. World **40**. 14). — Wir erfahren ferner (Electr. Rev. New York **40**. 729), daß die Zelle im Automobil besser arbeitet als im Laboratorium, weil die Erschütterungen des Wagens die Gasbläschen entfernen, welche die Öffnungen der Elektrodentaschen verstopfen.

Eine auf der zweiten Jahresautomobilausstellung in New York befindliche Zelle von 30 cm Höhe, 5 cm Breite und 12 cm Länge gab bei 3,4 kg Totalgewicht 120 Wattstunden (Electr. World **38**. 791).

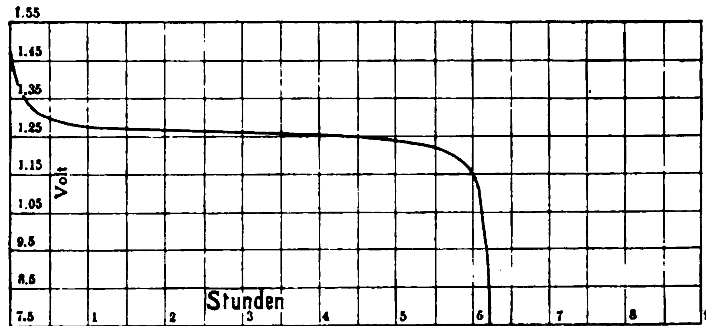


Fig. 76.

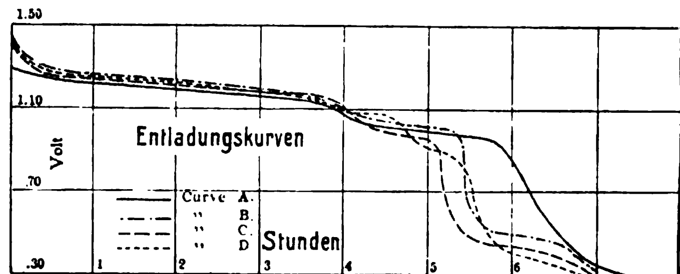


Fig. 77.

Übrigens befindet sich Edison zurzeit in einem Patentstreit mit einer schwedischen Gesellschaft, der Inhaberin der Patente Jungners (Jahrb. 8. 401). Letzterer hatte nämlich bereits am 21. Jan. 1901 ein schwedisches Patent auf die Kombination Eisen-Alkali-Nickelsuperoxyd genommen, während Edisons Patent auf dieselbe Kombination vom 5. Februar 1901 datiert. Man darf auf den Ausgang dieses Streites gespannt sein.

Edison hat dementsprechend bisher ein deutsches Patent nur auf die bereits Jahrb. 8 beschriebene mechanische Konstruktion der Stahlblechtaschen seiner Elektroden erhalten (Nr. 137142, 1901).

In der Tat scheint Ref. der mechanische Teil nicht nur das einzig Neue, sondern auch das Wesentliche der Erfindung zu sein. Indem der Erfinder nichtleitende und nicht erhärtende Massen mit einem metallisch leitenden indifferenten Stoffe (Graphit) untermischt in perforierte Taschen packt, ist es ihm anscheinend gelungen, alle möglichen sonst schlecht depolarisierenden Stoffe zu guter Wirkung zu bringen. Solche Taschen sowohl, wie die Beimengung von Graphit sind zwar an sich durchaus nicht neu und für die Elektroden des Bleiakkumulators wiederholt angewandt worden. Edison hat jedoch das Verdienst, den Wert dieser Anordnung, welche bei der Bleizelle mit ihrer gutleitenden, fest abbindenden Masse nur eine von vielen Möglichkeiten darstellt, für Zellen mit anderen Stoffen erkannt zu haben. Damit ist nicht gesagt, daß haltbare Nichtbleiakkumulatoren auf andere Weise nicht möglich seien, aber jedenfalls ist es dem Erfinder auf seine Weise gelungen, Zellen von großer Wirksamkeit aus Stoffen aufzubauen, die bislang nur zu bescheidener oder weniger nachhaltiger Wirkung — das gilt auch von der Zelle Jungners — zu bringen waren. Im übrigen sei, was den mutmaßlichen praktischen Wert der Edisonzelle betrifft, auf das im vergangenen Jahre Gesagte verwiesen. Ein bestimmteres Urteil über den Wert der Erfindung kann trotz der nun vorliegenden günstigen Angaben über die Haltbarkeit, solange der Erfinder der einzige Gewährsmann für seine Erfindung ist — Erfinder sind ja zumeist eine recht unkompetente Stelle für die Beurteilung ihrer Erzeugnisse —, nicht gefällt werden.

Folgende weitere amerikanische Patente Edisons liegen vor:

Nach Nr. 700136 (1901) wird eisenoxydulreicher Hammerschlag, erhalten durch nicht zu langes Erhitzen reinen Eisenblechs, möglichst fein gepulvert, gesiebt und mit Flockengraphit angemacht in die Taschen eingebracht, bezüglich deren Konstruktion Nr. 700137 einige Details beschreibt. Es wird mitgeteilt, daß die das Nickel- oder Kobaltsuperoxyd enthaltenden Taschen nicht völlig mit der Masse angefüllt werden dürfen. Dieselbe schwillt beim Laden stark an und preßt die Taschenwände nach außen.

Nr. 701804 (1901) gibt an, daß Silberoxyd in alkalischem Elektrolyten löslich ist, daß fein verteiltes Nickel anodisch in Kalilauge nicht in größerer Menge oxydiert werden kann, ebensowenig Schwefelnickel und nur schwer Schwefelkobalt. Nickelsuperoxyd und Kobaltsuperoxyd geben nahe die gleiche EMK. Als Material für die Taschen, welche die positive Masse enthalten, wird nunmehr Nickelblech dem früher verwendeten Stahlblech vorgezogen. Soll Kadmium als negative Masse benutzt werden, so kann es in hierzu geeigneter

Form schwammförmig durch Elektrolyse aus dem Sulfat abgeschieden werden. Graphitzusatz ist, da Kadmium guter Leiter ist, unnötig. Die Nickelsuperoxyd-Eisen-Zelle kann 1 PS-Stunde mit 33 kg Gewicht abgeben.

Nr. 704303 (1901) schützt die Kombination Quecksilberoxydul — alkalisches Zinkat — Zink. Das Quecksilberoxydul befindet sich in feinster Verteilung mit Graphit gemischt, welcher den Strom in die Masse hineinführt und das Zusammenfließen der durch Reduktion gebildeten Quecksilberteilchen verhindert. Die Zelle hat den Vorzug geringerer Selbstentladung, da in Lösung gegangene Quecksilberspuren auf dem Zink zu einem dasselbe schützenden Amalgamüberzug niedergeschlagen werden. Das Zink befindet sich auf einem Träger aus Magnesium, welches Metall nach Am. Pat. Nr. 684204 (Jahrb. S. 406) des Erfinders die Eigenschaft haben soll, kohärente und festhaftende Zinkabscheidung zu bewirken. Letzteres wäre einer Arbeit von Coehn (s. S. 343) nach wohl auf spurenweise Lösung von Magnesium und darauffolgende Abscheidung einer Magnesium-Zinklegierung zu erklären.

Nr. 704304 (1901) betrifft die Kombination Kobaltsuperoxyd — Alkali — Eisen.

Nr. 704305 (1901) schützt Konstruktionsdetails der perforierten Stahltaschen, deren Wellung die Verwendung sehr dünnen Bleches ermöglicht.

In Nr. 704306 (1901) wird statt des Eisens in der sonst gleich konstruierten Zelle Kupfer in feinster Verteilung mit einem indifferenten stromführenden, flockigen Pulver (Graphit) vermischt angewandt. Das Kupfer wird durch Reduktion von $CuCO_3$ mit Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur erhalten. Dasselbe kann direkt oder besser nach Oxydation unterhalb 260° zu den Masseblöcken verarbeitet werden. Durch die feine Verteilung soll der Übelstand, daß Kupfer bei Stromschluß in Lösung geht, vermieden werden. — Wenn dies wirklich der Fall ist, so liegt die Erklärung wohl in der besseren Depolarisation des feineren Materials, auf Grund deren das Elektrodenpotential sich nicht bis zur Bildung der löslicheren Kupristufe ändert, sondern nur unlösliches Cu_2O entsteht. — Als Material für die positive Elektrodenmasse wird Nickeloxydulhydrat verwandt, welches durch Fällen des Nitrats mit Magnesia erhalten wird und in getrocknetem Zustande mit Graphit im Verhältnis 3 : 2 und Wasser oder Kalilauge angemacht wird. Kobaltoxyd eignet sich wegen seines höheren Preises und seiner Löslichkeit in Alkali weniger gut als positives Material.

E. W. Jungners Engl. Pat. Nr. 1684 (1902) beschreibt ein elektrolytisches Verfahren, um Platten von Metallen, speziell solchen, welche als Träger in alkalischen Elektrolyten dienen sollen, oberflächlich zu bearbeiten. Die Platte wird als Anode einer Kathode gegenübergestellt, deren Oberfläche mit Zähnen, Rippen u. dgl. versehen ist, oder auch mit der Feile aufgerauht ist. Die Vertiefungen der Kathodenoberfläche sind mit isolierender Schicht bedeckt, so daß die Anode von einem nicht homogenen Stromlinienfelde getroffen und demgemäß nicht gleichmäßig angegriffen wird. Dasselbe kann erreicht werden, wenn die Anode mit einer Isolierschicht überzogen wird, in der die auszuhöhlenden Stellen freigelassen sind. Als Elektrolyt wird für Nickel, welches bei Anwendung von reiner Lauge so gut wie nicht verändert wird, Kalilauge mit Chlornatriumzusatz, für Eisen 0,2—0,5prozentige Kalilauge verwendet. Das gebildete Nickeloxychlorid kann dann in reiner Kalilauge weiter peroxydiert werden; oder es wird mit Salzsäure herausgelöst und der Träger dann mit einer geeigneten Paste ausgefüllt.

Durch D. R. P. Nr. 128974, 1901 (Am. Pat. Nr. 714281, 1902 von L. v. Laszczynski) hat sich v. Michalowski Kalium oder Natriumaluminat als unveränderlichen Elektrolyten für Zink-Nickelsuperoxyd-Sammler schützen lassen, da in diesem Elektrolyten Zink — es wird in der Form von Schwammzink verwendet — anodisch nicht in Lösung geht. — Der von vornherein große Widerstand des Elektrolyten dürfte sich bei Entnahme starker Ströme infolge anodischer Tonerdehydratausscheidung außerordentlich steigern. Auch dürfte die Polarisation hohe Werte annehmen.

Poröse Silberelektroden für alkalische Sammler stellt Dr. R. Gahl (D. R. P. Nr. 132330, 1901) dadurch her, daß Chlorsilber mit 15—20% Chlorblei zunächst auf einen Träger gegossen wird. Darauf wird in alkalischem Elektrolyten reduziert und dann in neuer alkalischer Lauge anodisch das Blei herausgelöst, welches sich an einer Kathode abscheidet, während das Silber in Oxyd übergeht.

Die Kombination Thallium — Alkali — Thallihydrat [$Tl(OH)_3$], welche gleichfalls zu den Zellen mit unveränderlichem Elektrolyten gehört, hat A. L. Marsh (Elektrochem. Ind. I, 88) untersucht. Taucht man Eisenbleche in eine Lösung von Thallohydrat ($TlOH$), welche 10prozentig an Kaliumhydrat ist und elektrolysiert, so scheidet sich kathodisch schwammförmiges Tl, anodisch $Tl(OH)_3$ ab als harte schwarze Schicht, welche bei größerer Dicke abblättert. Auch bei einer Stromdichte $>$4 Amp./qdm entwickelte sich kein Gas. Bei Kurzschluß waren beträchtliche Stromstärken erhältlich. Die EMK beträgt indessen nur

etwas über 0,5 Volt. Der Verf. selbst erhofft keinen praktischen Erfolg von der Zelle in Anbetracht der niedrigen Spannung sowie des Umstandes, daß das elektrochemische Äquivalent der reagierenden Stoffe nahe doppelt so groß ist wie beim Bleiakkumulator, welcher Übelstand allerdings dadurch gemildert sei, daß die aktive Substanz bei der Thalliumzelle aus dem festen in den gelösten Zustand resp. umgekehrt übergehe und daher sehr vollständig ausgenützt werden könne. Endlich wird auf die Seltenheit des Metalls hingewiesen, dessen Hauptfundstelle die Flugstaubkammern der Schwefelsäurefabriken sind. In einigen spanischen und belgischen Pyriten übersteigt sein Gehalt 3,5 %. — Ref. möchte auch an dieser Stelle darauf hinweisen, daß den Kombinationen mit niedriger EMK außer dem Nachteil geringer spezifischer Energieaufspeicherung auch in allen Fällen ein schlechter Nutzeffekt zu prognostizieren ist, da die Polarisation an den Elektroden, welche naturgemäß für jede Elektrodenkonstruktion einen gegebenen, von ihrem Gegenüber unabhängigen Wert hat, einen um so größeren Verlust darstellt, je niedriger die EMK ist (vgl. Theorie d. Akk. S. 321).

Auf Akkumulatoren bezügliche Patente.

Deutschland.

Kraus u. Pfaff Nr. 128512.
v. Michalowski Nr. 128974.
Madden Nr. 129397.
Pescatore Nr. 130522.
Jackson Nr. 130808/916.
Courtenay Nr. 130809.
Schulz Nr. 130917.
Ölkers Nr. 131094.
d'Arsonval u. Vaugeois Nr. 131792, 133884.
Gahl Nr. 132330.
d'Arnoult Nr. 132373.
Peters Nr. 132450.
Tommasi Nr. 132624.
Bühne Nr. 133230, 136152.
Pohl Nr. 133246.
Int.-Pat. u. Masch.-Exp. u. Imp.-Gesch. Lüders Nr. 133902.
Stanecki Nr. 134175.
Knickerbocker Trust Cie. Nr. 134701.
Stockmeyer Nr. 135080.
Riasse u. Sengeisen Nr. 134726.
Beyer Nr. 136187.
Peyrat Nr. 136497.
Hansen u. Petersen Nr. 136642.
Luckow Nr. 137076.
Edison Nr. 137142.
Schweizer Akk.-Werke Tribelhorn Nr. 137930.
Schmidt-Altnegg Nr. 138228.
Behrend Nr. 138328.

England.

Hager Nr. 2741, 1901.
Wilde Nr. 2933, 1901.
Hansen u. Petersen Nr. 5063, 1901.
Cheval u. Lindemann Nr. 23215, 1901.
Bainville Nr. 24511, 1901.
d'Arsonval u. Vaugeois Nr. 10191, 1901.
Elieson u. de Bobinsky Nr. 9187, 1901.
Akk.-Ind. Ltd. u. Hunte Nr. 6304, 1901.
Drake u. Gorham Nr. 6352, 1901.
Pescatore u. Tudor Acc. Cy. Ltd. Nr. 6723, 1901.
Lloyd Nr. 15818, 1901.

Méran Nr. 5366, 1902.
Porter Nr. 6478, 1902.
Fortun u. Semprun Nr. 8280, 1901.
Tommasi Nr. 13568, 1901.
Celestre u. Gondrand Nr. 7629, 1901.
Madden Nr. 12975, 1901.
Clark Nr. 6454, 1901.
Gills Nr. 13078, 1901.
Knettner Nr. 15463, 1901.
Bristol Nr. 18023, 1901; 10532, 1902.
Barham Nr. 13984, 1901.
Stiens u. Smith Nr. 14466, 1901.
West Nr. 15876, 1901.
Pörseke Nr. 16677, 1901.
Jungner Nr. 1694, 1902.
Redding u. Deering Nr. 10457, 1902.
Marks Nr. 14329, 1902.
Lake Nr. 15435, 1902.
Oppermann Nr. 21362, 1901.
Thompson Nr. 11508/9, 1902.
Blanc Nr. 26237, 1901.
Fairweather Nr. 19225, 1902.
Sandhagen u. Lürgen Nr. 19713, 1902.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Chamberlain Nr. 686886, 699492/3, 712178, 712995.
Ponteaux u. Wolff Nr. 690181.
Knettner Nr. 690589.
Dion u. Bouton Nr. 691611.
Elieson u. Bobinsky Nr. 692433.
Jungner Nr. 692298.
Edison Nr. 692507, 700136/7, 701804, 704303/4/5/6.
Smith Nr. 693750, 703490.
Silvey Nr. 693453, 709611.
Willis Nr. 693676.
Taylor Nr. 693757.
Bugg Nr. 695707.
Entz Nr. 695710, 704739.
Bainville Nr. 696157.
Hassler Nr. 696171.
Pumpelly Nr. 696489.
Sales u. Gaengnon Nr. 696496.
Meygret Nr. 698039.
Redding Nr. 699413.
Richards u. Gould Stor. Batt. Cie. Nr. 699814.
Cogswell u. Hartford Akk. Batt. Cie. Nr. 699658.
Lombard u. Zwell Stor. Batt. Cie. Nr. 700210.
Wilde Nr. 700869.
Clark Nr. 700898, 703895.
Poppenburg Nr. 701389.
Morrison Nr. 701915/17/18, 711997.
Hunter Nr. 703420.
Winship Nr. 703875.
Hess Nr. 704252.
Heinicke Nr. 704744.
Martin Nr. 704751.
Rodman Nr. 704959.
Steinmetz Nr. 704767.
Cheval u. Lindeman Nr. 704859.
Alexander-Katz Nr. 705630.
Kennedy Nr. 706568, 709157.
Woodward Nr. 707666.
Fischer Nr 708334.
Christian Nr. 708694/5.
Harrison Nr. 708708..
Oppermann Nr. 706444.
King Nr. 710870.
Relin Nr. 711122.
Daboll Nr. 711481.
Sedgwick Nr. 711537.
Wiseman Nr. 711710.
Winkes Nr. 711917.
Loppé, Morin, Griner u. Martin Nr. 712316.
Ford Nr. 712999.
Sperry Nr. 713020.
Welford Nr. 713186.
Lloyd Nr. 713586.

Gleichrichten von Wechselstrom.

Einen einfachen Ladeapparat für kleine Akkumulatoren mit Wechselstrom für Fälle, wo der Nutzeffekt keine Rolle spielt, hat nach Angaben von Behrend R. Blänsdorf Nachf. in Frankfurt a. M.

konstruiert. Den auf einer Schieferplatte montierten Apparat zeigt Fig. 78 schematisch. Durch die Anschlußdose *WS* wird Wechselstrom zugeführt, welcher den Hammer *U* an der Unterbrecherspule *E* in Schwingungen versetzt. Ein halber Impuls wird den Regulierlampen *R* und durch diese und die Anschlußdose *GS* dem zu ladenden Akkumulator zugeführt.

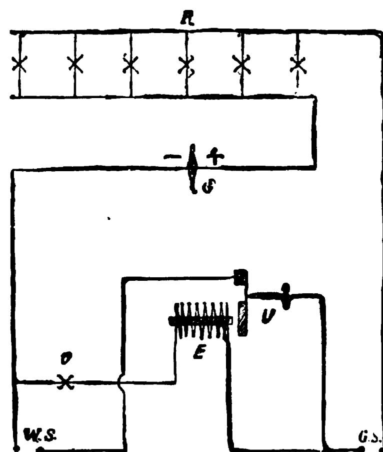


Fig. 78.

Elektrolytische Kondensatoren und Gleichrichter.

Eine Untersuchung von C. F. Burgess und C. Hambuechen (Trans. of the Am. Electroch. Soc. I. 147) führt die Verff. zu der Auffassung, daß die Aluminiumelektrode nur an wenigen Punkten der Oberfläche wirksam ist, d. h. daß nur an diesen kathodisch Strom durchgelassen wird, während die ganze übrige Oberfläche isoliert bleibt. Der „Leckstrom" bei anodischem Stromstoß dringt nach dem Verf. gleichfalls an diesen Stellen hindurch. Dieser Leckstrom stellt den Hauptverlust dar. Der Nutzeffekt beträgt über 80 % (Elektrolyt Kaliumphosphat). Die Verff. halten heut bereits eine Konkurrenz des elektrolytischen mit dem rotierenden Umformer wohl für möglich. Ein geringer Chromgehalt des Aluminiums wirkt auf Nutzeffekt und Haltbarkeit günstig. Auch Blei in konzentrierter, wenig Natriumbichromat enthaltender Schwefelsäure hält anodisch Spannungen bis 65 Volt auf.

Nach A. Campetti (Electr. World **39**. 352) hält auch Magnesium in Alkali anodisch Drucke bis 65 Volt einigermaßen aus. A. Berti (Elettricista t. XI. 100 u. l'Éclair. électr. **31**. Spl. CLXIV) zeigen ein dem Aluminium ähnliches Verhalten auch Antimon, Wismut und Kadmium in anodisch Sauerstoff entwickelnden Elektrolyten.

Nach K. E. Guthe (Electroch. Ind. **I**. 48) ist Sauerstoff, welcher in dem Netzwerk von Tonerde suspendiert ist, die Ursache des Widerstandes der Aluminiumanode, da dieselbe in ein Vakuum gebracht ihren Widerstand verliert, während gleichzeitig Gasblasen fortgehen. Der Verf. findet die semipermeable Wand in der Zelle Cu Cu SO_4, Membran, Ferrocyankalium Pt von ähnlicher Wirkung, da 20 Volt in der Richtung vom Kupfer zum Platin aufgehalten

werden, während die entgegengesetzte Richtung keinen abnormen Widerstand bietet.

M. Nodon (Electr. World **40**. 172) benutzt eine Aluminiumzinklegierung mit 5 % Zink in neutralem Ammoniumphosphat und Eisen als indifferente Elektrode. Sein Apparat hält Spannungen bis 130 Volt aus. Wirkungsgrad 75—80 % bei 42—84 Polwechseln. — D. R. P. Nr. 133191, 1902 des Verf. beschreibt die von ihm angewandte im wesentlichen bekannte Parallelerhaltung der vierzelligen Gleichrichterbatterie mit einer kleinen Akkumulatorenbatterie, welche durch den Wechselstrom geladen und gleichzeitig mit normalem Gleichstrom zur Stromlieferung herangezogen wird.

Mit der Aluminiumzelle hat sich besonders die Firma Siemens und Halske beschäftigt. D. R. P. Nr. 125769 (1901) dieser Firma beansprucht Magnesium- und Calciumbikarbonatlösungen als Elektrolyten. Formierung der Elektroden ist bei diesen Elektrolyten, welche hohe Spannungen — auch in der Wärme — erlauben, nicht erforderlich. — Nach D. R. P. Nr. 127302 (1901) wird mit gleichem Vorteile Ammoniumbikarbonat oder saure Lösungen organischer Ammoniumsalze verwendet, welche gegenüber den vorgeschlagenen Alkalisalzen organischer Säuren den Vorteil haben, daß kathodischer Angriff des Aluminiums durch das sich bildende Alkali vermieden wird. — D. R. P. Nr. 127525 (1901) schützt die mandelsauren Salze der Erden und Erdalkalien, speziell des Barytes.

Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft benutzt nach D. R. P. Nr. 130725 (1900) um die anodische Säurewirkung und kathodische Alkaliwirkung zu vermeiden, organische Salze der Erdalkalien, vorteilhaft mit Überschuß an freier Säure, insbesondere Aluminium- und Magnesiumcitrat, bei deren Anwendung Spannungen bis 200 Volt aufgehalten werden können.

Nach D. R. P. Nr. 129432, 1901 benutzt die Fabrik elektrischer Apparate Dr. M. Levy und E. Ruhmer, Berlin, als große Elektrode des Wehneltunterbrechers Aluminium, wodurch der Apparat auch bei Wechselstrom für den Betrieb der Röntgenröhren, welche Strom einer bevorzugten Richtung brauchen, geeignet wird.

Anorganische elektrochemische Verfahren und Produkte.

Metalloide und anorganische Verbindungen.

Wasserzersetzung, Wasserstoff, Sauerstoff, elektrolytische Wasserreinigung.

Wasserzersetzung. Wasserstoff. Sauerstoff. Von Victor Engelhard ist eine zusammenfassende, gründliche und vollständige Arbeit über „die Elektrolyse des Wassers" erschienen.[1] Wir müssen uns damit begnügen, auf das wertvolle Werk hinzuweisen. Es enthält neben der Beschreibung aller gebräuchlichen Verfahren eine sehr vollständige Übersicht aller patentierten Vorschläge, der ganzen einschlägigen Literatur vom Jahre 1789 an und Tabellen.

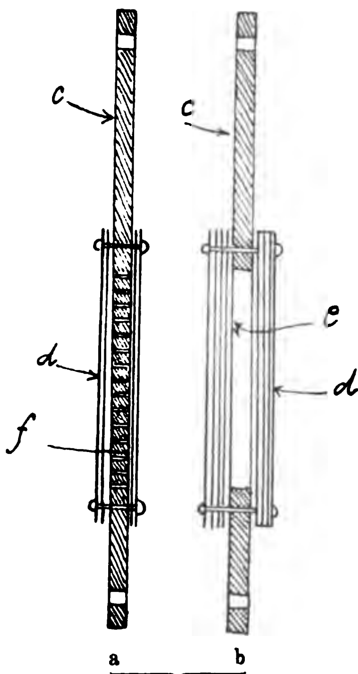


Fig. 79.

Auf kurze Bemerkungen über die industrielle Wasserzersetzung in der Ind. électro-chim. **6.** 5 sei hier nur verwiesen.

Garuti und Pompili beschreiben Verbesserungen ihres früheren[2] Apparates. Die perforierten Scheidewände werden beiderseits mit dickem Metallgewebe belegt oder die Scheidewand wird an der Stelle, an der sonst die Lochungen sitzen, ganz ausgespart und das so entstandene Fenster auf beiden Seiten durch Metallgewebe abgeschlossen (Fig. 79 *a* und *b*).

Eine kurze Notiz über die Schuckert-Apparate s. bei Krüger.[3] 1902 ist eine nach diesem System erbaute Anlage zur Erzeugung von Wasserstoffgas für Luftschiffahrtzwecke, die mit 400 PS betrieben wird, erbaut worden. Dieselbe Firma baut ihre Apparate neuerdings auch so, daß die Gase dem Elektrolyseur unter einem Druck von 760 mm Wassersäule entnommen werden können.

1) Bei W. Knapp, Halle a. S.; s. auch Zeitschr. d. österr. Ingen.- u. Architektenvereins **1902**. 108.

2) Fig. 48, S. 57 bei Engelhard. Engl. Pat. Nr. 2820 von 1902; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 778.

3) Elektroch. Zeitschr. 8. 275.

Westphal[1] leitet zwecks Darstellung gepreßter Gase die elektrolytisch entwickelten Gase in allseitig geschlossenen Apparaten in gesonderte Gasometer; währenddem werden die Elektroden „behufs Vermeidung eines Polarisationsstromes" von den sich ansetzenden Gasbläschen beständig befreit.[2] Das Gasgemisch soll zur Erzeugung eines helleren Glühlichtes verwandt werden. — Mit zunehmendem Druck wächst die Menge der im Elektrolyten sich lösenden Gase und somit die Gefahr der Verunreinigung des Wasserstoffes mit Sauerstoff und umgekehrt.

Über das System „Magruder" s. bei Guareschi.[3]

Über „elektrolytische Wasserzersetzung und die Verwendungsgebiete" von Schuckert und Westphal s. auch M. U. Schoop.[4]

Über die Elektrolyse von Barytwasser, die ganz reine Gase ergibt und über die Eigenschaften des so gewonnenen Knallgases s. bei Baker.[5]

Die Zersetzung des Wasserdampfes durch den elektrischen Funken beschrieben Chapman und Lidbury.[6]

Die glücklichen Resultate, welche Heräus mit in der Knallgasflamme erzeugter Quarzschmelze erzielte,[7] haben ein neues Verwendungsgebiet für die Produkte der Wasserzersetzung geschaffen. Es ist zu erwarten, daß auch die Technik aus den wunderbaren Eigenschaften dieses Materiales Nutzen ziehen wird. Aber auch auf den alten Gebieten scheint die Knallgasflamme eine immer größere Verbreitung zu finden. Nähere Angaben bieten die Prospekte des „Drägerwerkes" in Lübeck, welches Knallgasbrenner in einer großen Zahl von Modellen fabriziert. Die Firma betont besonders die Anwendbarkeit der Knallgasflamme zum Durchschmelzen von Panzerplatten. Neue Knallgasbrenner sind Garuti und Pompili[8] und der Soc. anon. l'Oxhydrique[9] patentiert worden. — Eine nicht unerhebliche Konkurrenz erwächst dem Knallgasgebläse neuerdings durch das sehr bequeme Acetylen-Sauerstoffgebläse.

1) D. R. P. Nr. 135615 vom 6. April 1900.

2) Vgl. hierzu Hering, Transact. Am. electro-chem. Soc. **2.** 139 (1902), der die Spannungsverhältnisse bei der Wasserzersetzung unter Gasdrucken bis 23 Atm. untersuchte.

3) Nuov. encicl. di chim. scient etc.

4) Elektrot. Zeitschr. **1902.** 141.

5) Proc. Chem. Soc. **18.** (247) 40; Journ. soc. chem. ind. **1902.** 428; s. auch Armstrong, Chem. Ztg. **1902.** 453.

6) Journ. Chem. Soc. **81.** 1301 (1902); Chem. Centralbl. **1902.** II 1172.

7) Vgl. z. B. Zeitschr. f. Eelektroch. **8.** 861.

8) Engl. Pat. Nr. 14306 von 1901.

9) D. R. P. Nr. 129300.

Wasserreinigung. Die Ursachen, welche die Befreiung der Gebrauchswässer von Bakterien bei Anwendung kurzdauernder Stromwirkung veranlassen können, haben wir im letzten Jahrbuch[1] kurz erwähnt. Ein Vortrag von Stenius[2] über Wasserreinigung mit Aluminium- und Eisenoxydsalzen läßt vermuten, daß noch andere als die dort angegebenen Ursachen mitwirken; wir finden auch gerade die Anwendung von Aluminium- und Eisenelektroden bei den hierhergehörigen elektrolytischen Apparaten öfters empfohlen. Daß sich auf diesem Wege praktische Resultate erzielen lassen, will die Electric Purification Co.[3] in New York zeigen, die mit einem Kapital von 2 Millionen Mark gegründet worden ist. Sie hat das Verfahren von Holland[4] in einer Versuchsanlage zu Chartiers Creek bei Pittsburg erprobt und will es nun für das Gebrauchswasser von Pittsburg selbst anwenden. Die Anlagekosten für 300000 m^3 täglich betragen 400000 Mk. und die Reinigungskosten pro m^3 angeblich nur 0,03 Pfg.

Eine Elektrode für Reinigung von Flüssigkeiten durch Elektrolyse verfertigt Chipman in New York aus 20 Teilen Mg, 14 Al, 15 Sn, 10 Cd, 5 Ni und 10 Ferrosilicium. Die bei der Elektrolyse sich bildenden Oxyde des Mg und Al sollen reinigend wirken.[5] Die anderen Metalle dienen zur Bindung und Härtung der Elektrode. Clark in Philadelphia führt in seinem Wasserreiniger das Wasser durch übereinander gelagerte perforierte Kupfer-, Platin- oder Eisenelektroden hindurch.[6] Andere Apparate zum gleichen Zwecke beschreiben Giroux und Seddon in Brooklyn.[7] Das zum direkten Anschluß an Lichtleitungen gebaute transportable Wasser-„filter“ von Holland in New York besteht aus zwei konzentrischen Aluminiumrohrelektroden, zwischen welchen das Wasser hindurchströmt.[8] Nodon und Piettre[9] benutzen zur Wasserreinigung, zum Pasteurisieren und zu Oxydationszwecken Wechselstromelektrolyse unter Verwendung von Eisenelektroden, während dem Elektrolyten höhere Manganoxyde bei Gegenwart von Kalk beigemengt werden.

1) S. 414.
2) Chem. Ztg. **1902**. 1043.
3) Ebenda S. 1150.
4) Jahrb. 8. 412; s. auch am. Pat. Nr. 691545.
5) Am. Pat. Nr. 694933.
6) Am. Pat. 703541.
7) Engl. Pat. Nr. 7851 von 1902; vgl. Nr. 8301 von 1902; s. Journ. soc. chem. ind. **1902**. 924.
8) Am. Pat. Nr. 691545.
9) Franz. Pat. Nr. 319957; vgl. deren Zuckersaftreinigung, Journ. soc. chem. ind. **1902**. 629 und 1288, sowie Lavollay und Bourgoin, Jahrb. 8. 414.

Über die Apparate der Jewell Export Filter Co.[1], Rose[2], Gathmann[3] und Lacomme[4] s. Chem. Ind. **1902**. 383.

Ozon.

1. Allgemeines. Chassy hat seine Untersuchungen[5] fortgesetzt und den Einfluß der Spannung auf die Bildung von Ozon festgestellt.[6] Je höher die Spannung ist, um so mehr Ozon wird in der Zeiteinheit gebildet. Bei geringer Spannung ist keine Ozonbildung wahrzunehmen; sie beginnt erst bei einer gewissen Spannung, deren absoluter Wert von der Beschaffenheit des Apparates abhängt und steigt von da beschleunigt mit wachsender Spannung. Nun kann man aber Sauerstoff nicht über einen bestimmten Prozentgehalt an Ozon hinaus ozonisieren, man muß also, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, die Zeiten vergleichen, während welcher man mit den verschiedenen Spannungen ozonisieren muß, um auf eine bestimmte Ozonmenge pro cm^3 zu kommen. Nennt man die so definierte Leistung des Ozonisators bei 13200 Volt = 1, so ergibt sich folgende Tabelle:

Volt: 1000 ×	9,0	9,18	9,54	10,1	11,18	11,82	12,5	13,2	16,5	20,4	26,60	34,50	41,8
Leistung beob.	0	0,023	0,061	0,153	0,55	0,73	0,86	1	1,58	2,40	3,70	6,70	9,9
„ ber.	—	—	—	—	0,72	0,80	0,89	1	1,56	2,39	3,88	6,83	9,65

Von einer bestimmten Spannung ab, hier 12000 Volt, wird also die Leistung proportional dem Quadrate der Spannung. Der Proportionalitätsfaktor hängt, wie erwähnt, vom Apparate ab; nach dieser Beziehung ergaben sich die Zahlen der Kolonne: „Leist. ber."

Warburg untersuchte die spontane Zersetzung des Ozons.[7] Bei niedriger Temperatur ist die Desozonisierung klein im Vergleich zu der durch äußere Umstände, Verunreinigungen usw., verursachten Zerstörung des Ozons. Bei höheren Temperaturen treten die äußeren Einflüsse zurück. Sie ist bimolekular und verläuft gemäß der Gleichung: $dC = -\beta_1 C^2 dt$, worin C = der Ozonmenge in Gramm pro Liter, t = Zeit in Minuten, und β_1 = einer von der Temperatur abhängigen Größe. β_1 ist $= 204 \times 10^{-8}$ bei 17° C., 157×10^{-4} bei 100° und 177×10^{-8} bei 126,9°. Shenstones Angabe[8], feuchtes Ozon sei stabiler als trockenes, konnte nicht bestätigt werden.

1) Engl. Pat. Nr. 12859 von 1900.
2) Am. Pat. Nr. 685645.
3) Engl. Pat. Nr. 22452 von 1899.
4) Am. Pat. Nr. 672229—672231.
5) Jahrb. 8. 414.
6) Comptes rendus **134**. 1298; Zeitschr. f. Elektroch. 8. 710.
7) Ebenda 711; Berl. Akad. Ber. **48**. 1126 (1901).
8) Jahrb. 5. 202.

In einer weiteren Arbeit hat Warburg den Einfluß der positiven und negativen Elektrisierung auf die Ozonisierung festgestellt.[1] Die ozonisierende Wirkung der Entladungen ist proportional der Anzahl vorhandener Sauerstoffmoleküle, die nebenhergehende desozonisierende der Anzahl der gebildeten Ozonmoleküle. Das erhältliche Ozonmaximum ist dreimal größer, wenn negative als wenn positive Entladungen zur Wirkung auf Sauerstoff gelangen. Wenn nach Einstellung des Maximums bei negativen Entladungen das Gasgemenge positiven Entladungen unterworfen wird, so vermindert sich das Ozonquantum bis zum positiven Maximum. Die desozonisierende Energie der positiven und negativen Entladungen ist gleich groß, nur die ozonisierende ist, wie ausgeführt, verschieden. Der Einfluß der Temperatur ist bei beiden Entladungsarten der gleiche.

De Hemptinne hat seine früheren Untersuchungen[2] über die Bildung von Ozon durch elektrische Effluvien fortgesetzt.[3] Von Bedeutung für das Maximum der Ozonausbeute ist eine bestimmte Entfernung der Wände des Ozonisators, ebenso die angewandte Luftmenge, von geringerer Bedeutung ist deren Druck. Von wesentlichem Einfluß auf das Ozonmaximum ist die Größe der Entladungsfläche, es variiert jedoch mit der Elektrodendistanz, der Geschwindigkeit des Luftstromes und der Stromstärke. Bei Anwendung von Sauerstoff statt Luft steigt zwar die Ausbeute, doch nicht in dem Maße, daß sich in der Praxis die alleinige Anwendung reinen Sauerstoffs empfehlen würde. Ist man gehalten, eine unveränderliche Energiemenge zu benutzen, so empfiehlt sich geringe Spannung und hohe Stromstärke, was für die Bildung von Ozon günstig sein soll; natürlich nötigt geringe Spannung dazu, geringe Abstände der Wände des Apparates einzuhalten, was wiederum schädlich einwirken kann.

Nernst hat in der Diskussion eines Vortrages Ladenburgs[4] in diese anscheinend komplizierten Verhältnisse Klarheit mit der Bemerkung gebracht, daß man vor allem die elektrischen Verhältnisse der Strom liefernden Quelle untersuchen müsse; wenn bei bestimmter Stromstärke ein Maximum der Ozonausbeute erreicht worden sei, so arbeite wohl der Induktor bei eben derselben am besten (maximaler Wirkungsgrad des Transformators).

---

1) Ann. der Phys. **1902**. 781.

2) Jahrb. **4**. 112.

3) Bull. acad. roy. Belg. **1901**. 612.

4) „Über die Bestimmung des Molekulargewichtes von Ozon", Zeitschr. f. Elektroch. S. 867; vgl. Jahrb. S. 416.

Garzarolli-Thurnlackh untersuchte die Umsetzung zwischen Ozon und Jod- resp. Brom-Kaliumlösungen. Gebildet werden: J, KOH, KJO, KJO_3, KJO_4 usw.[1]

Arnold und Mentzel untersuchten alte und neue Reaktionen und Darstellungsweisen des Ozons.[2] Wir müssen uns damit begnügen, auf die wichtige Arbeit, die sich u. a. auch mit der Unterscheidung von O_3, HNO_2 und H_2O_2 beschäftigt, hinzuweisen.

Beim Einleiten von Ozon in stark gekühlte Kalilauge von 40 % bildet sich nach Baeyer und Villiger[3] Kaliumozonat, vermutlich K_2O_4 = Kaliumtetroxyd, wonach die Ozonsäure als Hydrat des Ozons aufzufassen wäre. Rubidiumhydroxyd verhält sich wie Kali, Natron wird dagegen nur schwach gelb gefärbt. Bach[4] glaubt, daß diese Autoren statt K_2O_4 KHO_4 in Händen gehabt haben.

2. Fabrikation und Verwendung. Nach Siemens und Halske[5] erhält man Ozon zwar mit guter Ausbeute aber in geringer Konzentration, wenn man viel Luft anwendet. Nun benötigt man aber für Sterilisationszwecke hochozonisierte Luft, weil eine Wirkung von praktisch brauchbarer Geschwindigkeit erst oberhalb eines gewissen Ozongehaltes eintritt. Um auch bei Verwendung eines Luftüberschusses hochprozentiges Ozon darzustellen, wird die Luft in geschlossenem Kreislaufe, ohne erst die Verbrauchsstelle zu berühren, des öfteren durch die Ozonisatoren b_1 b_2 b_3 mit Hilfe des Ventilators *f* geführt. Durch die Stellung der Ventile *a* und *i*, aus welch letzterem Ozon für die Sterilisatoren entnommen wird, läßt sich die Entnahme des Ozons einerseits und der Eintritt der ihm entsprechenden Menge Frischluft, die in *c* getrocknet wird, regeln. Es findet also ein steter Ersatz der entnommenen Luft statt, so daß der Kreislauf aufrecht erhalten wird (Fig. 80).

Dieselbe Firma hat eine Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung konstruiert[6], um zu verhüten, daß Kühlwasser zufolge Beschädigung einer Ozonröhre einen Weg in den Sammelraum für die ozonisierte Luft nehme, wobei der Betrieb der anderen Ozonröhren gefährdet würde: Ein Fließpapierstreifen hält im unverletzten Zustande einen Stromkreis mit einer Signalvorrichtung,

---

1) Monatsh. f. Chem. **22**. 955.

2) Ber. **35**. 1324 u. 2902; s. auch Chlopin, Z. Unters. Nahr. Genußmittel **5**. [11] 504 (1902).

3) Ber. **35**. 3038.

4) Ber. **35**. 3424.

5) D. R. P. Nr. 134929 vom 25. Aug. 1900.

6) D. R. P. Nr. 133759 vom 7. Nov. 1901.

Wecker usw. offen. Sobald der Streifen durch eindringende Feuchtigkeit reißt, wird der Stromkreis geschlossen.

Über Apparate der gleichen Firma zur Behandlung von Wasser mit Ozon s. Journ. Soc. chem. Ind. **1902**. 696 u. 1466.[1]

Die Siemensschen Ozonwasserwerke für Wiesbaden und Paderborn beschrieb Erlwein.[2] Für das erstere Werk gibt die Firma die Betriebskosten folgendermaßen an[3]: „Alle Ausgaben in W. (die Kosten pro Tonne Kohle mit 7,7 facher Verdampfung zu 20 Mk. gerechnet und Vollbelastung der Anlage angenommen) bei dem Betrieb mit Wolfschen mit Kondensation arbeitenden Lokomobilen stellen sich pro m^3 Wasser (incl. Amortisation und Verzinsung) auf rund

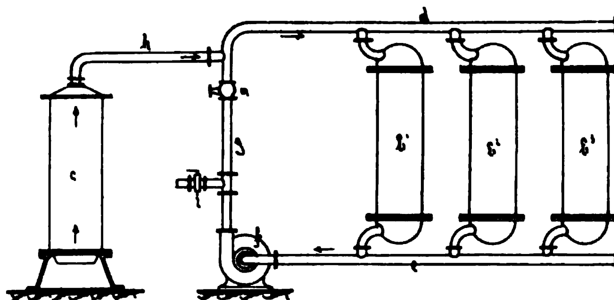


Fig. 80.

2,0 Pf., wovon auf direkte Energiekosten (Kohlekosten für Ozon) 0,4 Pf. entfallen." Proskauer und Schüder[4] fassen ihr Urteil über die Anlagen dahin zusammen, „daß Ozon in richtiger Anwendung ein sicheres Wassersterilisierungsmittel im großen darstellt". Ausführliches über den gleichen Gegenstand s. bei Ohlmüller und Prall, „die Behandlung des Trinkwassers mit Ozon"[5] und Erlwein.[6] S. ferner Goldberg, Fortschritte der Chemie des Wassers.[7] Im London Electrician[8] wird ungerechtfertigterweise die Ökonomie des Verfahrens als nicht ganz einwandsfrei hingestellt und berichtet,

1) Engl. Pat. Nr. 3492 von 1902; franz. Pat. Nr. 318999.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 881; s. auch Ahrens, Chem. Zeitschr. I. 192.

3) Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten **1903**. 307.

4) Ebenda 306; s. auch Chem. Ztg. Rep. **1902**. 316, sowie Ohlmüller u. Prall, Chem. Centralbl. **1902**. I. 1123.

5) Arb. aus dem kais. Gesundheitsamt **18**. 417.

6) Gesundheit **26**. Nr. 15 und **27**. Nr. 19 und 23; Journ. f. Gasbel. und Wasserversorgung **1901**. Nr. 30 u. 31 mit vielen neuen und instruktiven Abbildungen.

7) Chem. Ztg. **1902**. 912.

8) **50**. 252 u. 272.

daß von der East London Water Co. in Lea Bridge Versuche in Angriff genommen seien; in Paris seien von 1897—1899 Versuche über das gleiche Thema angestellt worden, um Seine-Wasser zu reinigen, die Stadtverwaltung habe sich aber dann zu Wasser anderer Herkunft entschieden. Weitere Notizen s.[1], ferner Kershaw[2], der auch von in Boleo (Mexiko) und Moskau ausgeführten Anlagen spricht.

Noch ein anderes System, das der Ozon-Gesellschaft Vosmaer-Lebret in Nieuwershuis, hat sich Eingang in die Praxis verschafft. Es ist in Schiedam und Nieuwershuis bei Amsterdam eingeführt und wurde von H. J. van't Hoff beschrieben.[3] Die Ozonisationskosten werden hierbei mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ Pf. angegeben, die Resultate sind vorzüglich. Der Vosmaersche Ozonisator ist ähnlich oder identisch mit dem Ortts.[4] Der von van't Hoff[3] abgebildete Apparat zum Ozonisieren von Wasser wird im am. Patent[5] beschrieben. Charakteristisch für ihn ist das feine mit „Gaze“ bezeichnete Drahtnetzdiaphragma (Maschen von 0,05 mm Durchm.), durch welches die in das entgegenströmende Wasser eingepreßte ozonisierte Luft in feine Bläschen verteilt wird. Die von V.-L. im franz. Patent Nr. 319564[6] beschriebene „Vorrichtung zur Förderung der stillen Entladung in Ozonisatoren“ betrifft lediglich den rein elektrischen Teil. Bezugnehmend auf obige Publikation van't Hoffs empfehlen Sugg und Vandevelde (Ch. Centralbl. II. 1225) die Methode Tindals der Trinkwasserreinigung durch Ozon.

Nach dem London Electr.[7] verzeichnen wir die Gründung des Electric Ozone Syndicate Ltd. Über dessen, wohl hauptsächlich medizinischen Zwecken dienenden, nach dem „Andreoli Typus“ gebauten Ozonisator s. engl. Pat. 7256 von 1901.[8] Zu gleichem Zwecke bauten Swan und Morris einen in die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbaren Apparat für die Erzeugung von Ozon.[9]

---

1) Elektrotechn. Zeitschr. **1902**. 477; Journ. soc. ch. ind. **1902**. 441.

2) Lond. Electr. **48**. 463.

3) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 504; Lond. Electr. **50**. 273; L'Electricien **1902**. II. 288.

4) Jahrb. 8. 417; engl. Pat. Nr. 5826 von 1901; am. Pat. Nr. 709427; vgl. El. World **40**. 578 u. Electroch. Ind. I. 101.

5) Nr. 709379; Journ. soc. ch. ind. **1902**. 1292.

6) Ebenda 1539.

7) **50**. 40 u. 293; vgl. **49**. 535.

8) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 553.

9) D. R. P. Nr. 131398; Wagner, Jahresber. **1902**. 405.

Einen tragbaren Ozonisator ebenfalls für medizinische Zwecke beschrieb Coustall.[1]

Williams[2] beschreibt das System der Atmospheric Electrical Purification Co. zur Luftreinigung mittels Ozon: mit Hilfe eines Ventilators werden große Luftmengen durch zwei parallel gestellte Metallsiebe hindurchgetrieben, welche gleichzeitig mit den Polen eines Tesla-Transformators verbunden sind; alle in der Luft schwebende organische Substanz soll dabei verbrannt werden.

Germot und Fiévèt[3], deren ersterer durch ein vortreffliches Verfahren zur Verarbeitung von Bleiglanz bekannt wurde, empfehlen Ozon zur Oxydation von Metallsulfiden. Die zerkleinerten Sulfiderze werden mit angesäuertem Wasser oder einer Ozon lösenden Flüssigkeit angeschlämmt und der Wirkung von Ozon ausgesetzt. So läßt sich z. B. Cu_2S glatt in $CuSO_4$ überführen. Im englischen Patent[4] ist auch der zugehörige Apparat beschrieben. — Das Verfahren kann wohl nur für sehr wertvolle Sulfide oder zur Entfernung kleiner Sulfidmengen aus Gemengen in Betracht kommen.

Über Verwendung von Ozon für Lacktrocknung s. Andés[5], ferner Cooley und Pennié.[6] Weyl stellt durch Einleiten von Ozon in auf wenigstens 60° erwärmtes Benzol ein Disinfektionsmittel dar.[7] Zu Substanzen, welche zu ähnlichen oder Parfümerie-Zwecken geeignet sind, gelangt er[8] durch Einwirkung von Ozon auf Säuren der Oleïnsäurereihe oder ihre (ungesättigten) Derivate in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser oder anderen Lösungsmitteln.

Otto in Neuilly hat seine früheren rotierenden Ozonisatoren einer Neukonstruktion unterworfen.[9]

Sheldon[10] erwähnt, daß Ozon zum Altern von Holz für Musikinstrumente verwandt werde.

---

1) Engl. Pat. Nr. 13177 von 1902; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1150.

2) Lond. El. Rev. **51**. 767; Lond. Electr. **49**. 970.

3) D. R. P. Nr. 137160, Am. Pat. 697138.

4) 2407 von 1901; J. soc. chem. Ind. 1902, 176.

5) Chem. Ztg. 1902, 600.

6) Ebenda 878. Russ. Privileg 6059 von 1901, elektrisches Verfahren und Vorrichtung zum Trennen flüchtiger Bestandteile einer zusammengesetzten Flüssigkeit von weniger flüchtigen.

7) D. R. P. Nr. 135898; vgl. Jahrb. 8. 419.

8) Engl. Pat. 11165 von 1901.

9) Am. Pat. 707797. Beschrieben in Electroch. Ind. **1**. 101; vgl. Jahrb. 8. 416, und Townsend, El. World **40**. 381.

10) Am. El. Rev. **40**. 335.

Salpetersäure u. a.

Die Fixierung des atmosphärischen Stickstoffes scheint, soweit Methoden und Produkte der Elektrochemie in Frage kommen, vorläufig auf zwei Wegen Aussicht auf Erfolg zu bieten. Stickstoff läßt sich durch Calciumcarbid oder dessen Erzeugungsgemisch als Calciumcyanamid binden und in dieser Form als Düngemittel verwenden resp. relativ glatt auf Cyankalium verarbeiten. Anderseits läßt sich Stickstoff durch Funkenreaktion mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd und dieses weiter zu salpetriger Säure und Salpetersäure vereinigen. Die Chemiker, welche sich an die Bearbeitung dieser Themen heranwagen, stellen sich eine schwere Aufgabe: Es handelt sich darum, eine Reihe komplizierter Reaktionen so auszuarbeiten, daß die Produkte in Konkurrenz mit dem Chilisalpeter und dem Ammoniumsulfat treten können, d. h. daß man den gebundenen Stickstoff um etwa 1 Mark das kg — das ist der Preis des Stickstoffes im Chile und im Ammonsulfat — mit Verdienst weiter verkaufen kann. Was die Umsetzung der Cyanamidschmelze zu Cyansalzen anbelangt, so besteht die Konkurrenz mit den aufs beste ausgearbeiteten neuen Verfahren, welche Cyansalze aus den Rückständen der Zuckerfabriken und aus Steinkohlengasen mit Umgehung der Ferrocyansalze äußerst billig gewinnen lassen. Wir können uns an dieser Stelle mit einer Rentabilitätsrechnung nicht abgeben, möchten aber diejenigen, die sich auf eine solche einlassen wollen, daran erinnern, 1. daß nirgendwo, von seltenen Ausnahmefällen abgesehen, die abgedroschene Phrase von den billigen konstanten Wasserkräften Bestätigung findet. Fast an keiner Stelle ist das Pferdekraftjahr um weniger als 40 Mk. zu haben (selbstverständlich mietweise, von den Anlagekosten ganz zu schweigen), und das ist ein Preis, den selbst unsere chemischen Optimisten, wenn sie sich die Mühe einer Rechnung machen wollten, nicht mehr als billig bezeichnen würden; 2. daß die Einrichtung zur Kondensation nitroser Dämpfe kostspielig, die Kondensation selbst, wenn man zu praktisch brauchbaren Konzentrationen kommen will, äußerst schwierig und die technisch allein mögliche d. h. billige Trennung der Nitrite von den Nitraten ein ungelöstes Problem ist; 3. daß die Carbidfabrikanten ihre Ware nicht wohl billiger verkaufen können als sie sie selbst fabrizieren. Es fällt keinem dieser Fabrikanten ein, sein Carbid billiger als 180 bis 200 Mk. pro t herzugeben; und 4. daß der atmosphärische Stickstoff auch nicht gratis zu haben ist; selbst wenn das kg nach Linde, wie es heißt, sich um weniger als 10 Pfennige herstellen ließe, so bleiben auch hier wieder die enormen Anlagekosten für die maschinelle Einrichtung — es

kommen natürlich nur solche allergrößten Umfanges im Betracht — zu berücksichtigen,

Was die Salpetersäure anbelangt, so ist daneben zu bedenken, daß es Ostwald gelungen zu sein scheint, Ammoniak zu Salpetersäure zu verbrennen[1], indem er es, mit Luft gemengt, über Platin, Iridium, Rhodium oder Palladium leitet, welche Metalle jedoch nur unter gewissen Bedingungen gute Resultate ergeben. Platinschwarz oder -schwamm z. B. führen zu Verlusten durch Bildung von freiem Stickstoff, während kompaktes oder partiell mit Schwamm bedecktes Platin besser wirkte.

Die bereits früher[2] erwähnte Atmospheric Product Co. (die Erfinder ihres Verfahrens sind C. S. Bradley und Lovejoy) ist

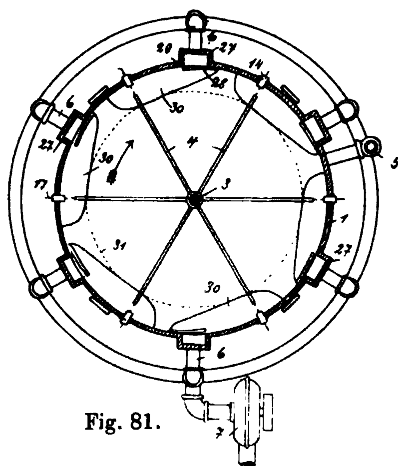


Fig. 81.

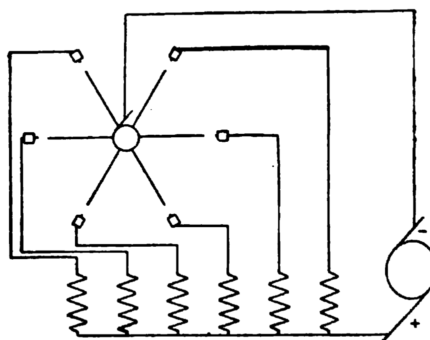


Fig. 82.

mit 4 Millionen Mark Kapital gegründet worden.[3] Lord Kelvin hat die Anlage besichtigt und sich anerkennend darüber ausgesprochen.[4] Charakteristisch für die Methode ist die Verwendung von Gleichstrom und die Unterteilung der Lichtbogenenergie. Diese Unterteilung findet nicht mehr in der im Jahrb. 8. 421 beschriebenen, sondern in der in dem neueren engl. Pat. Nr. 14781 von 1902 aus-

1) Franz. Pat. 317544. Engl. Pat. 698 von 1902. Vgl. hierzu das engl. Pat. 19074 von 1900 von Marston, der, um Stickoxyde zu erhalten, H oder NH_3 haltige Luft über glühendes Cu, Fe oder andere oxydierbare Metalle leitet. J. soc. chem. Ind. 1901. 1209.

2) Jahrb. 8. 421.

3) Lond. Electr. 50. 822.

4) Elektrot. Zeitschr. 1902. 596 u. 871; s. auch Bainville, Chem. Ztg. 1902. Rep. 291 und Brown, Am. Electr. Rev. 41. 518.

geführten Weise statt[1]: Als Stromquelle dient eine große Gleichstrom-Serienbogenlichtmaschine von 10000 Volt, deren negativer Pol zu einer, um eine senkrechte Achse drehbaren Walze führt, von welcher, wie Fig. 81 und 82 im Horizontalschnitt zeigt, in einer Ebene sechs Platin-Kontaktstücke ausgehen. Diesen stehen

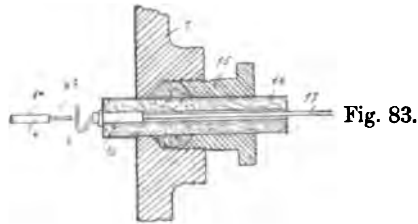


Fig. 83.

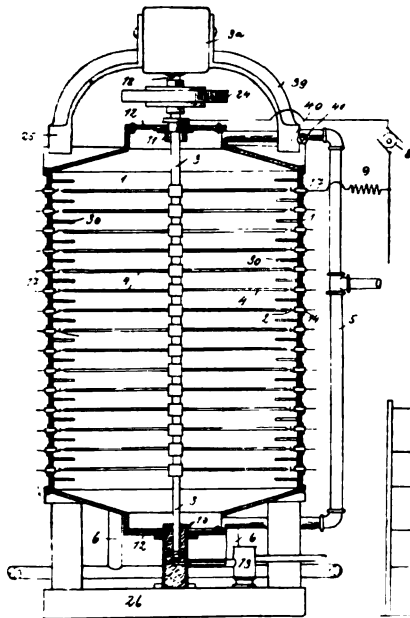


Fig. 84.

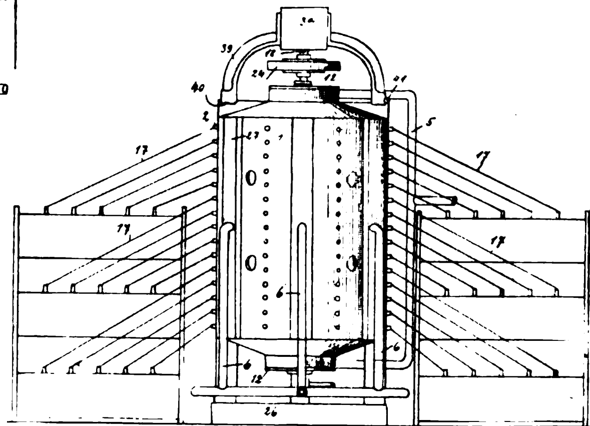


Fig. 85.

im Kreise sechs andere feststehende so gegenüber, daß sie denselben bei einer Drehung der Walze zwar sehr nahe kommen, sie aber nicht berühren. Die feststehenden Kontaktstücke (Details Fig. 83) sind isoliert an der Innenwand einer weiten und hohen allseitig geschlossenen Trommel (Fig. 84) befestigt, in der sich übereinander, aber gegeneinander etwas versetzt 23 identische Kontaktsätze an Walze und Trommelwand befinden. (Draufsicht Fig. 85.) Die an dieser befindlichen Kontakte stehen, jeder unter Zwischenschaltung einer Drosselspule mit dem positiven Pole der

1) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1282. In diesem Patente ist angegeben, daß der Luft neben Sauerstoff Wasserstoff bis zu 10 Volumprozenten beigemengt werden kann.

Dynamo in Verbindung. Bei schneller Drehung der Walze durchschlägt der Lichtbogen in dem Augenblicke, in dem 2 Kontaktstücke einander nahe kommen, die kurze verbleibende Luftstrecke, während die Drosselspule verhindert, daß der Strom einen hohen Betrag erreicht, bevor er durch die bei der Weiterdrehung sofort erfolgende Entfernung der Kontaktstücke von einander wieder unterbrochen wird. Da die 6 Kontaktpaare einer Horizontalebene bei einer vollen Walzenumdrehung 36 Lichtbogen hervorrufen und 23 derartige Kontaktsätze vorhanden sind, so entstehen und verlöschen bei 500 Umdrehungen pro Minute 414000 Lichtbogen. Den Apparat passieren stündlich 19,5 m^3 Luft, die mit 2,5 % Stickstoffoxyden beladen austreten, das sind 635 g. Abbildungen s. auch in Electrochemical Industry I, 20. Daselbst wird die Ausbeute mit 1 (engl.) Pfund HNO_3 per 7 elekrischen Pferdekraftstunden angegeben und gesagt, daß die nitrosen Dämpfe in Kalkwasser aufgefangen und das Produkt (nach der Trennung von Nitrit?) zu Düngerzwecken Verwendung finden soll. Zunächst sollen 2000 PS. installiert werden. Mit 150000 PS. könnte man den Bedarf der U. S. an Salpetersäure decken.[1] Zwei neuere amerikanische Patente von Bradley und Lovejoy[2] decken sich inhaltlich fast völlig mit dem engl. Patente 8230 von 1901 und weisen nur hinsichtlich der Kondensation der Stickoxyde einige Unterschiede auf.[3] — Die Resultate, welche v. Kowalski in Freiburg mit seinem System der Funkenvereinigung erhalten hat, sollen, wie Referent bei Gelegenheit einer Unterredung mit diesem erfahren hat, recht zufriedenstellend ausgefallen sein. Zum Studium und zur Ausbeutung des Verfahrens ist eine besondere Gesellschaft gegründet worden.[4]

An dieser Stelle sind vielleicht von Interesse die Angaben eines Patentes, welches die „Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen in der Luft erzeugten schädlichen Stickstoffdioxyddämpfe“ bezweckt.[5] Sie werden dadurch entfernt, daß man in den Behälter, welcher den Entladeraum umschließt, z. B. in die den Lichtbogen um-

1) Vgl. Electroch. Ind. I 41.

2) Nr. 709867 und 709869.

3) Beschreibung und Abbildung Electroch. Ind. I 100; s. a. Electr. World **40**. 159, 160, 579.

4) Vgl. Chem. Ztg. **1902**. 1091.

5) D. R. P. Nr. 137507, 138018 und 138019 der Gebr. Siemens in Charlottenburg.

schließende Lampenglocke, Stoffe, wie z. B. Ammoniak oder Mischungen, die Ammoniak entwickeln, kohlensaures Ammoniak oder Kali in alkoholfreier Lösung, einführt, welche die erzeugten Dämpfs unschädlich machen oder deren Entstehung verhindern. Bei Anwendung des Verfahrens auf Bogenlampen entsteht noch der Vorteil, daß die sonst durch die Gegenwart nitroser Gase bedingte, verminderte Lichtausstrahlung der Bogenlampe verhindert wird. — Daß es in der nächsten Nähe einer brennenden Bogenlampe immer etwas nach salpetriger Säure riecht (neben Cyan? Ozon?) ist eine wohl allgemein bekannte Tatsache. Auffallend ist die Beständigkeit der Stickoxyde in einem Lichtbogen zwischen glühenden Kohlen und folgende Stelle des ersten Patentes: „Am stärksten tritt die Bildung der schädlichen Dämpfe bei Gleichstrombogenlampen auf und zwar um so mehr, je länger der Lichtbogen ist, vor allem also bei den Bogenlampen mit metallsalzhaltigen Elektroden. Die Bildung der Dämpfe tritt am deutlichsten hervor, wenn man eine Gleichstrom- und eine Wechselstrombogenlampe mit gleichen Elektroden und mit gleicher Lichtbogenlänge nebeneinander in genau gleichen Glocken brennen läßt. Während die Glocke der Wechselstrombogenlampe fast vollständig klar bleibt, wird die der Gleichstromlampe in kurzer Zeit von Dämpfen erfüllt, welche dem Licht eine schmutzig braunrote Färbung erteilen". Die Gebr. Siemens führen die Bildung der Stickstoffoxyde auf die Einwirkung primär gebildeten Ozons auf den Stickstoff der Atmosphäre zurück. Mit dieser Anschauung stehen sie vorläufig vereinzelt da.

Sonstige Funkenreaktionen. Wir möchten an dieser Stelle auch noch auf einige andere Funkenreaktionen aufmerksam machen[1]: E. O'Neill[2] mischt Petroleum- oder Steinkohlengas mit Luft und bringt das Gemenge in den Lichtbogen. Dabei entsteht Blausäure. Er will Cyankalinm nach dieser Methode zu 40 Pf. per kg gewinnen. De Hemptinne hat die Synthese von Ammoniak durch Elektrizität untersucht.[3] NH_3 bildet sich aus 1 Vol. N und 3 Vol. H rascher, wenn die Explosionsdistanz der Entladungen gering und der Gasdruck schwach ist. Bei großen Explosionsdistanzen wird das NH_3 vermutlich wieder zersetzt. Funkenentladung wirkt günstiger als die stille Entladung. Die Ausbeute wird ferner begünstigt, wenn die Außentemperatur niedrig genug ist, um das entstandene NH_3 zu verflüssigen. War

1) S. a. Chapman und Lidbury S. 140, Hoyermann, Pyrogenese der Blausäure, Chem. Ztg. **26**. 70.

2) Electr. World **1902**, 40. 1009.

3) Chem. Centralbl. **1902**. I. 906.

die Explosionsdistanz jedoch groß, so ließ sich selbst bei —78° keine gesteigerte Wirkung beobachten.

Faller (D. R. P. Nr. 136189) hat ein Verfahren zur Rauchverbrennung mittels des elektrischen Funkens bei Feuerungen publiziert, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß Thermobatterien, die durch die Feuerung selbst erhitzt werden, Induktoren erregen, welche den zur Rauchverbrennung benutzten elektrischen Funken erzeugen. (Vgl. ferner Kellner und Bolton in den folgenden Abschnitten.)

Das Verfahren Darlings zur Erzeugung von Natrium besteht in der Elektrolyse geschmolzener Nitrate.[1] Das an der Anode abgeschiedene NO_2 wird mit Wasser und Luft auf Salpetersäure verarbeitet. Als Diaphragma hat sich dabei ein Gemisch aus gebranntem Magnesit und Portland-Cement bewährt, welches sich als beständig gegen geschmolzenes Natron und Natriumnitrat erwies (?).

Chlor[2], Brom, Jod, Fluor.

Swinburne und Ashcroft erzeugen Chlor durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink[3], Höpfner durch Elektrolyse von Chlorzinklösung.[4] Reines Chlor gewannen Mellon und Russell durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorsilber.[5]

Kellner hat das Verhalten von Brom in der Ozonröhre mit Teslaschwingungen untersucht. Es bildete sich ein kristallinischer gelber Belag, der beim Glühen einen Rückstand hinterließ. Kellner vermutet eine Umlagerung des Broms und erinnert an die Resultate seiner früheren Versuche über die Eigenschaften des elektrischen Chlors. Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf Kellners Vortrag und die anschließende Diskussion.[6]

Mehns hat einen Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Erdlaugen konstruiert.[7] Er besteht aus filterpressenartig zusammengefügten Elektroden und Diaphragmen. Letztere sind unten, erstere oben mit Durchlässen für den Elektrolyten versehen, so daß derselbe den Apparat im Zickzack durchfließt. Durch andere, nach oben gerichtete Durchlässe der Elektroden ent-

1) Electrochemist u. Metallurgist II. 73. (Am. Pat. 590826, 641438, 641376.) Daselbst genaue Beschreibung mit Abbildungen. S. a. Chem. Ztg. **1902**, Rep. 128; L'Electricien **1902**. I. 218; Newyork El. Rev. **40**. 316; Journ. Frankl. Inst. **153**. 65.

2) S. a. Elektrolyse der Chloralkalien.

3) Engl. Pat. 6857 von 1901.

4) Engl. Pat. 15873 v. 1900. J. soc. chem. ind. 1901, 987 (s. u. „Metalle“).

5) Chem. Centralbl. **1902**. II. 323.

6) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 500.

7) D. R. P. Nr. 134975. Abbildung in Wagners Jahresbericht **33**. 348.

weicht der Wasserstoff, welcher das ausgeschiedene Hydroxyd (z. B. $Mg(OH)_2$) mit sich reißt. Aus der den Apparat verlassenden Lauge wird durch Destillation das Brom entfernt.

Auf den Apparat der Firma Poulenc frères et Meslans[1] zur Fluorbereitung ist das Am. Pat. Nr. 692688 und das D. R. P. Nr. 129825[2] erteilt worden.

Über „Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor" siehe Skirrow.[3] In zwei gleich große Platinschalen (Anoden) wurde ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Lösung gebracht und die eine mit HFl, die andere mit H_2SO_4 angesäuert. Als Kathoden dienten Platindrähte. Von den hintereinander geschalteten, mit gleicher Ampèrestundenzahl elektrolysierten Lösungen zeigte Chromsulfat mit HF stärkere CrO_3-Bildung als mit H_2SO_4. $MnSO_4$ mit HFl ergibt zuerst $MnFl_2$, dann Permanganat. Kobaltlösung gibt mit HF anodisch CoO_3, mit Schwefelsäure keine Spur davon; bei Stromunterbrechung geht der Niederschlag sofort als Oxydul in Lösung. CO_2 in HFl-Lösung bei niedriger Temperatur eingeleitet ergibt bei gleichzeitiger Elektrolyse keine Spur Überkohlensäure. Benzol und Naphtalin werden in HF-Lösung rascher oxydiert als in H_2SO_4.[4]

Kohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff.

1. Kohlenstoff. Mühlhäuser[5] hatte nach einer Publikation von Fitzgerald[6] sich die Priorität der Entdeckung der Graphitbildung im elektrischen Ofen und die richtige Erklärung der Entstehung des Graphites aus intermediär gebildetem Karborundum zugeschrieben und behauptet, Acheson habe seine (Mühlhäuser's) Beobachtungen zum ersten Male durch Verlesen einer Mühlhäuserschen Arbeit an die Öffentlichkeit gebracht. Acheson[7] bewies dagegen an der Hand von Patentanmeldungen, daß dieser Anspruch Mühlhäusers unbegründet ist und daß die Herstellung des Karborundums, sowie die des künstlichen Graphits bekannt war, ehe Mühlhäuser nach Amerika kam und in den Dienst der Karborundum Co. trat. Gegen

1) Jahrb. 8. 426.

2) S. Wagner, Jahresber. **1902**. I. 497.

3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**. 25.

4) S. auch Alvisi, Über die Zukunft des Fluors in den chemischen Industrien und über CFl_4.

5) Chem. Ztg. **1902**. 346.

6) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 205.

7) Chem. Ztg. **26**. 641. S. a. Fitzgerald, New-York Electr. Rev. **1902**. I. 635. Eine Biographie dieses genialen Technikers s. Electroch. Ind. I. 90.

diese Publikation wandte sich wiederum Mühlhäuser (Chem. Ztg. **1902**. 807).

J. W. Richards hat eine ganz vortreffliche Abhandlung über Achesons Fabrik am Niagara publiziert.[1] Auch dieser Verfasser bestätigt die Priorität Achesons[2] mit den Worten: „Acheson erkannte die Möglichkeit künstlichen Graphit ökonomisch zu erzeugen in dem Augenblicke, in welchem er im Zentrum seines Karborundum-Ofens Graphitklumpen als Rückstand überhitzten Karborundums fand." Die Bildungs- und Zersetzungstemperatur des Karborundums liegen nahe beieinander, wahrscheinlich sind die in Betracht kommenden Temperaturdifferenzen nicht größer als 500°. Differenzen in der Stromdichte von 3% nach unten und oben gegenüber dem als vorteilhaft erkannten Mittel genügen, um im Karborundum-Ofen die Ausbeute an diesem Material wesentlich herabzudrücken, oder Graphit entstehen zu lassen. Die früheren Patente Achesons sind zum Teil in diesem Jahrbuch beschrieben.[3] Ein neueres Patent[4] gibt eine ausführliche Darlegung der Methode, welche Acheson jetzt bei der Graphitierung von Elektroden in seiner Fabrik am Niagara anwendet. Die barrenförmigen Elektroden werden senkrecht zur Richtung des Stromes zwischen Kohlegranalien gepackt und in 30 Fuß langen und 2 Fuß breiten Öfen zwischen dicken Endelektroden aus Graphit elektrisch erhitzt. Die Granalien spenden währenddem infolge ihres geringen Querschnittes den Hauptteil der Wärme, die in den Elektroden selbst durch Stromarbeit entwickelte spielt für die Graphitierung nur eine untergeordnete Rolle.

Acheson arbeitet mit 1000 PS.[5] Die Arbeitsweise ist bereits im letzten Jahrbuch beschrieben worden.[6] Von der durch Strom-

1) Electroch. Ind. I. 52.

2) S. dagegen Zeitschr. f. Elektroch. **9**. 261 (Girard & Street).

3) **2**. 175: Am. Pat. Nr. 542982. **6**. 298: Nr. 568323 und 617979. **7**. 356: Nr. 645285. Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß Acheson nach seinem am. Pat. Nr. 693482 Graphit zu metallurgischen Zwecken benutzt. Er mengt ihn innig mit einem zerkleinerten Erz und erhitzt das Gemisch im elektrischen Ofen, wobei der Graphit als elektrischer Leiter und gleichzeitig als Reduktionsmittel dient. Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 486. Genauere Beschreibung in New-York Electr. Rev. **1902**. I. 632.

4) Nr. 702758, D. R. P. Nr. 133592, Electr. World **1902**. I. 1155. Elektroch. Zeitschr. **9**. 223. S. a. Fitzgerald und Pietrusky, Chem. Zeitschr. II. 1 und Wagner, Jahresber. **1902**. I. 399.

5) Photographien der Öfen s. Electroch. Ind. **1901**. 52, vgl. auch Journ. of the Franklin Instit. Juni **99**. Fitzgerald ebenda **154**. 321 und Eng. and Min. Journ. **1902**. I. 310. Chem. Ztg. Rep. **1902**. 104. Cassiers Magazin Mai **1902**. Hutton und Petavel, Lond. Electr. **50**. 340.

6) **8**. 658.

arbeit erzeugten Wärme geht ein großer Teil durch Strahlung verloren. Acheson erzeugt außer Elektroden (s. d.) auch Graphit in ungeformten Massen für andere Zwecke. Die Richtigkeit seiner Anschauung über die Natur des sich bei der Graphitbildung abspielenden Prozesses wird in letzterem Falle wieder durch die Tatsache bestätigt, daß reine Kohle, z. B. Petrolkoks, mit nur 0,3 % Asche sich nur sehr unvollkommen, gewöhnlicher Koks nur dann gleichmäßig graphitisiert, wenn sein Aschengehalt in der ganzen Masse gleichmäßig verteilt ist. Als geeignetstes Ausgangsmaterial hat sich ein Anthrazit mit 5—15 % Asche erwiesen, welche in dieser Kohlenart aufs gleichförmigste verteilt ist. Von Anthrazit werden in einer Charge 6000 kg in 20 Stunden graphitiert. Zu innerst des 30 Fuß langen und 2 Fuß breiten und hohen Ofens liegt ein, die anfängliche Stromleitung vermittelnder Kokskern, um ihn herum wird der Anthrazit, nach außen hin durch dicke Karborundumziegel und ein Gemisch aus Koks und Karborundum abgeschlossen, geschichtet. Nach Beendigung der Operation wird eine kolorimetrische Untersuchung vorgenommen, um festzustellen, wieviel amorphe Kohle im Graphit noch vorhanden ist. Zu dem Zwecke behandelt man ihn bei 86° mit konzentrierter Salpetersäure (vgl. Donath und Margosches, Chem. Ind. **1902**. 228). Das gewöhnliche Resultat ist ein Gehalt von etwa 2 % an Kohle, während geformte, unter einem Zusatz von Eisenoxyd graphitierte Elektroden nicht mehr als Natur-Graphit enthalten (0,1 %). Die Produktion an geformtem und ungeformtem Graphit betrug 1901 je etwa 500 Tonnen.[1] Der Preis ungeformten Graphites beträgt je nach Güte des Produktes 80—32 Pf., der der Elektroden 1,20—1 Mk. pro Kilo.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Graphit entdeckte Acheson in der Einwirkung von Metalldämpfen auf Kohle im elektrischen Ofen.[2] Gröbere Stücke von Petrolkoks werden mit Kohlepulver und 5 % Eisenoxyd gemischt und elektrisch in einem Ofen von 30 Fuß Länge und 14 × 18 Zoll Querschnitt unter einer Decke von Sand und Kohlepulver erhitzt, wobei zunächst 200 Volt bei 300 Amp. konsumiert werden; der Widerstand der leitenden Schicht verringert sich sehr bald, die Stromstärke steigt, reduziertes Eisen verdampft und kommt in innige Berrührung mit der Kohle, wobei

1) Dieses sind etwa 10 % der ganzen amerikanischen Graphitproduktion. Vgl. die Statistik in Eng. and Min. Journ. **1902**. II. 215 und Electr. World **1902**. I. 1099. Statistik der U. S. Geolog. Survey. Vgl. auch Zeitschr. f. Elektroch. **1902**. 654. Vgl. Jahrb. S. 432.

2) Am. Pat. Nr. 711031. Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 1336. Elektroch. Ind. I. 130.

sie in Graphit übergeht. Auf solche Weise konnte also Acheson auch solches Material graphitieren, das bei Anwendung anderer Methoden versagte (s. w. o.).[1]

Diamant. Die interessanteste hierher gehörige Arbeit publizirte Ludwig.[2] Nach den Vorarbeiten Moissans und nach dem Satze vom kleinsten Zwange war es zu erwarten, daß Kohle, die unter hohem Druck geschmolzen erhalten werden kann, unter Druck zu Diamant erstarren würde. Einen Beweis für diese Umwandlung mußte die Änderung der Leitfähigkeit ergeben, da Diamant Nichtleiter ist. Ferner ergab sich, daß Kohle beim Erhitzen zuerst in Graphit, dann in Diamant übergeht. Um nun bei der Abkühlung Diamant zu erhalten, war es notwendig der schnellen Umwandlungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes ein Äquivalent entgegenzusetzen, d. h. man mußte ihn rasch abkühlen, damit das Umwandlungsintervall rasch überschritten würde. Ludwig preßte zu dem Zwecke Wasser, das unter 2200 Atm. Gasdruck stand, gegen eine geringe Menge unter Druck elektrisch geschmolzener Substanz (Kohle und Eisen). So vermindert man die schädliche Wirkung des die rasche Abkühlung verhindernden Leidenfrostschen Phänomens. Es wurden eine sehr poröse Eisenkugel mit kleinen Diamanten erhalten. Die vom Verf. benutzten Apparate sind in dem D. R. P. Nr. 130560, und im Engl. Pat. Nr. 16908 von 1900 beschrieben.[3] Der natürliche Diamant hat vermutlich dieselbe Entstehungsgeschichte wie der künstliche des Verf.

Hasslinger[4] versuchte Diamant durch Schmelzen einer seinem Muttergesteine Kimberlit nachgebildeten Schmelze mit 2 % Kohle darzustellen. Das Thermitverfahren lieferte nach dem Behandeln der Masse mit NH_4Fl und H_2SOH Diamanten einer Größe von 0,05 mm. Das Thermitverfahren wurde so angewandt, daß MgO und Al_2O_3 des Muttergesteines durch die äquivalenten Mengen Mg- und Al-Pulvers ersetzt waren. Den O lieferte eine entsprechende Menge Eisenoxyd. Verf. nimmt an, daß der Diamant hier aus in der Schmelze gelöstem Kohlenstoff entstanden ist. Die Erstarrung erfolgte ganz langsam. Die Verhältnisse liegen also hier ganz anders als bei Anwendung der Methode Ludwigs.

Hoyermann[5] erhitzte Zuckerkohle oder Graphit mit Thermitmischung in einem Graphittiegel und warf die Masse nach Beendigung

1) Danneel, Zeitschr. f. Elektroch. **1902**. 743.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 273. Vgl. Elektroch. Ind. I. 144.
3) Siehe auch Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 1458. Franz. Pat. Nr. 318733.
4) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 866. Monatshefte f. Chem. **23**. 817.
5) Chem. Ztg. **1902**. 481; Chem. Centralbl. **1902**. II. 12.

der Reaktion in Wasser. Der Regulus hinterließ bei der Verarbeitung nach Moissan mit bloßem Auge sichtbare Diamanten. Ebenso verhielt sich ein Thermit-Lithiumoxydgemenge. Ag- Ba- Mn- Ca- und Ti- Fe-Legierungen ergaben unregelmäßige Resultate. Nur die Ag-Ti-Legierung enthielt Diamanten. Größere Diamanten ließen sich erwarten, wenn es gelänge ein mit Kohlenwasserstoffen gesättigtes Metall oder eine solche Legierung bei einer gewissen hohen Temperatur und hohem Drucke lange flüssig oder breiig zu erhalten.

Diese Publikation veranlaßte Ludwig nochmals auf Moissans Ansicht über die Entstehung der Diamanten zurückzukommen.[1] Moissan glaubt, lang andauernde hohe Temperatur und hoher Druck könne zur Bildung größerer Diamanten verhelfen. Aus Ludwigs Versuchen geht jedoch zweifellos hervor, daß zur Erhaltung dieser Kristalle sehr rasche Abkühlung erforderlich ist. Moissan und Hoyermann machten von dieser Abkühlung ausgiebigen Gebrauch, wenn auch den Zweck derselben nur zum Teil erkennend, da dieselbe allein zur Erzielung einer widerstandsfähigen Eisenkruste dienen sollte. Schon der Umstand, daß sich Diamanten auch auf der Oberfläche der Eisenkugeln finden, beweist, daß die Abkühlung die größte Rolle spielen muß, da doch von einem Drucke des erstarrenden Lösungsmittels an dieser Stelle wenigstens nicht gesprochen werden kann.

2. Schwefelkohlenstoff. Über das Verfahren Edward R. Taylors haben wir bereits im letzten Jahrbuch[2] kurz berichtet. Es ist eines der aussichtsreichsten und wir dürfen erwarten, in einigen Jahren den Ofen Taylors an Stelle der wesentlich umständlicheren und weniger sicheren chemischen Apparatur da treten zu sehen, wo es sich um die Erzeugung großer Schwefelkohlenstoffmengen handelt, der in der Nähe der Produktionsstätte verbraucht wird. Taylor hielt über seine Methode einen Vortrag vor der Amer. electrochem. Soc.[3] und einen zweiten[4] über seinen neuen verbesserten Ofen[5] dessen Vorzug vor dem älteren im wesent-

---

1) Chem. Ztg. **1902**. 677.

2) 8. 434.

3) Transact. I. 115; Electroch. Ind. I. 41, 60.

4) Transact. II. 185.

5) Engl. Pat. Nr. 16556 von 1902; Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 1236. Vgl. Electroch. Ind. I. 76 (Beschreibung und Abbildungen). Elektroch. Ztschr. IX. 248; El. World **1902**. II. 258. Gute Abbildungen der ganzen Anlage und der früheren Ofenkonstruktionen s. Americ. el. Rev. **1902** I. 143. Vgl. auch Elektroch. Ztschr. **9**. 238. Der im engl. Patent Nr. 25182 von 1901 beschriebene Ofen Taylors ist identisch mit dem im Jahrb. 8. 434 abgebildeten (Beschreibung dieses Patentes

lichen darin besteht, daß feste Elektroden als Stromzuführung zur glühenden Koksschicht nicht mehr verwendet werden, sondern daß die schalenförmige Koksschicht *1* (s. die Abbildung Fig. 86) selbst in ihren oberen Teilen gewissermaßen zur beweglichen Elektrode ausgebildet ist. Mit *17* ist der verdampfende Schwefel, mit *i* die Holzkohlenschicht bezeichnet. — Über gewisse Analogien der modernen Cyangewinnung aus Leuchtgas mit den Vorgängen im Taylor-Ofen s. Lond. Engeneering.[1] Neuerliche Verbesserungen Taylors beschreibt das am. Pat. Nr. 706128.[2]

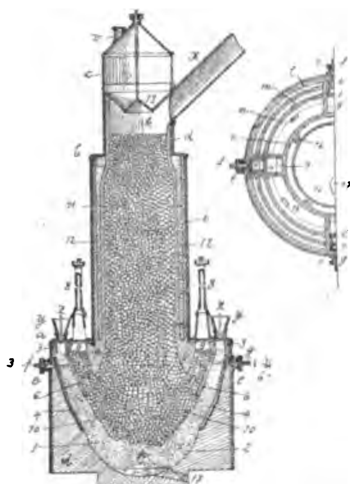


Fig. 86.

3. Chlorkohlenstoff. Bolton untersuchte die Vereinigung von Kohlenstoff mit Chlor (Brom und Jod) im Lichtbogen.[3] Es bildeten sich kleine Mengen Hexachlorbenzol. Bei Kühlung des Reaktionsraumes erhielt er einen bei 184—186° schmelzenden kampferartig riechenden Körper, der sich als Perchloräthan erwies. Damit ist der Beweis erbracht, daß sich Kohlenstoff und Chlor direkt vereinigen können. Wichtig ist für die Bildung von C_2Cl_6, daß die Umkreisung des Flammenbogens durch Vergrößerung und Kühlung des Reaktionsraumes vermindert sind, sonst geht die Reaktion vermutlich bei CCl_4 beginnend leicht bis C_6Cl_6. — Lorenz bestreitet[4] die Priorität Boltons bez. der Erkenntnis von der direkten Vereinigung von Kohlenstoff mit Chlor, die schon von ihm, Oerstedt und Häußermann beobachtet worden sei. Die Annahme von Lorenz, die Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff im Lichtbogen werde in der Praxis angewandt, ist sonderbar genug und wohl auf irgend ein Mißverständnis zurückzuführen.

im Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 353; Electroch. und Metall. **1902**. 77). Über das amer. Pat. Nr. 702117 s. Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 979. Kurze Notizen s. ferner Electr. World **1902**. II. 782, Elektrochem. Technik I. 35 und Elektrochem. Zeitschr. **9**. 131.

1) Vgl. Elektroch. Ind. I. 77.

2) Elektroch. Ind. I. 63. Journ. soc. chem. ind. **1902** 1143.

3) Ztschr. f. Elektroch. 8. 165.

4) Ebenda 203.

Schwefel, Tellur, Phosphor, Antimon, Arsen.

1. Schwefel. Swinburne[1] schmilzt Sulfide (z. B. Bleiglanz) mit Chlormetallen (z. B. Chlorblei) und elektrolysiert. Dabei wirkt das freiwerdende Chlor auf das Sulfid und zerlegt es in Chlorblei und abdestillierenden Schwefel. Die Anode wird für diesen Prozeß vorteilhaft als Rührwerk ausgebildet.

2. Tellur gewannen Fay und Gillson[2] aus Abfallschlamm der elektrolytischen Kupferraffination. Elektrolytische Ätzung auf der Oberfläche von Sb-Te-Legierungen studierten Fay und Ashley.[3]

3. Phosphor. Kurze, nichts Neues enthaltende Notizen über die Fabrikation von Phosphor im elektrischen Ofen s. bei Blount.[4] Am Niagara wird Phosphor von der Oldbury Chemical Co., einer Filiale der Albright und Wilson in Oldbury Engl. elektrisch fabriziert. Neben Kaliumchlorat werden 1,5 tons Phosphor monatlich nach dem Readman-Parker-Verfahren gewonnen. In den Schlacken bleiben noch ca. 20% zurück; ein Ofen liefert täglich 85 Kilo.[5] Sechs solche à 50 PS werden betrieben. Im Amer. Patent Nr. 681367 hat Irvine einen Widerstandsofen beschrieben, der zur Phosphordarstellung verwandt werden soll.[6] Um einen Kern aus granulierter Kohle wird das Erzeugungsgemisch angehäuft. Sobald sich um den elektrisch geheizten Kern eine Schicht geschmolzener Schlacke gebildet hat, schwimmen die Kohlenkörner fort und die Schlacke selbst übernimmt die Stromleitung. Sie dient dann dazu, neue Portionen der Beschickung einzuschmelzen usf.

4. Antimon. J. Izart und Léon Thomas[7] empfehlen ein „neues“ Verfahren zur Gewinnung von Antimon und Schwefel (als Schwefelnatrium) aus Grauspießglanz. Bei dem gebräuchlichen metallurgischen Verfahren gehe der Schwefel als SO_2 verloren. Der elektrische Ofen sei nicht anwendbar, da er es nicht ermögliche, die Verunreinigungen zu entfernen und ebenfalls Schwefelverlust eintrete. Die größte, von Borchers und Siemens & Halske[8]

---

1) D. R. P. Nr. 134734. Vgl. dieses Jahrb. **8**. 540, 559.

2) Journ. soc. chem. Ind. **1902** 617.

3) Ebenda.

4) Lond. Electr. **48**. 901. Vgl. L' ind. électr.-chim. **1902**. 5. Electr. World. **1902**. II. 782.

5) Mineral Ind. VII.

6) Journ. soc. chem. Ind. **1901**. 908.

7) Franz. Pat. Nr. 319641; L'Électricien **1902**. I. 307, II. 33; Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 1237, 1541; Chem. Ztg. (R.) **1902**. 242; L'ind. électr. **12**. 10 (1903); Lond. Electr. **50**. 1023; Elektroch. Zeitschr. **9**. 110.

8) Haber, Grundriß, 336; L'ind. électro-chim. **1903**. 11.

nicht erfolgreich überwundene Schwierigkeit bei der Elektrolyse von Sulfantimoniden als Elektrolyten bestände in der Bildung von Polysulfiden durch Inlösunggehen des anodisch abgeschiedenen Schwefels, welche ihrerseits Wiederauflösung des kathodisch gewonnenen Antimons veranlaßten. Überdies seien die Sulfosalze als Elektrolyt zu kostspielig. Die Verff. nehmen eine durch Diaphragma geteilte Zelle, geben 17 % Natronlauge in den Anodenraum und eine Lösung von Antimonglanz in Schwefelnatrium in den Kathodenraum. Die Elektrolyse ergibt kathodisch Antimon in schön glänzender und kohärenter Form, während alles Natron im Anodenraum in Schwefelnatrium übergeführt wird. Letzteres soll zum Teil wiederverwandt werden, zum Teil helfen, die Kosten des Verfahrens zu decken. „Das Rohmaterial ist also Natron, eine Substanz von annehmbarem Preise und relativ billiger als Schwefelnatrium." — Die Beschreibung des Verfahrens wimmelt von ähnlichen törichten Behauptungen. Eine einfache Rechnung müßte den Erfindern zeigen, daß es kommerziell unmöglich ist. Wir haben auch nicht gehört, daß die 3 K-W-Anlage in Cassagnas (Lozère) oder eine ähnliche in den Pyrenäen über das Stadium des Versuches hinausgekommen wäre. Pro K-W-Stunde sollen bis 0,621 kg Sb gewonnen worden sein (??).

Van der Plög[1] mischt fein gepulverte Antimonerze mit Kalk oder Magnesia und Calciumsulfid, um eine Lösung der niedrigeren und der am besten löslichen Doppelsulfide zu erhalten, welche die besten Elektrolyte sind. Nach der Elektrolyse setzt man (je nach der Natur des Antimonerzes) neue Kalk- oder Calciumsulfidmengen zu, um mit derselben Lösung bei der Extraktion neuer Erzmengen wieder denselben geeigneten Elektrolyten zu bekommen.

Lebeau hat ein Gemenge gleicher Gewichte LiCl und KCl unter Anwendung einer Antimonkathode elektrolysiert und so das dunkelgraue, krystallisierte, Wasser unter H-Entwicklung zersetzende Lithiumantimonid $SbLi_3$ erhalten, welches einen höheren Schmelzpunkt als seine Bestandteile besitzt. — Li-, Sn- und Pb-Legierungen lassen sich analog darstellen.[2]

5. Arsen. Lithiumarsen, $AsLi_3$, welches er früher aus Lithiumarsenat und Kohle im elektrischen Ofen erhalten hatte, stellte er ähnlich durch Elektrolyse eines Gemenges von KCl und LiCl

---

1) Am. Pat. Nr. 702153; Engl. Pat. Nr. 12308 von 1901; Chem. Ztg. **1902**. 610; Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 551.

2) Chem. Centralbl. **1902**. I. 560; Chem. Ztg. **1902**. 137, 338; D. R. P. Nr. 138198.

mit einer Arsenkathode dar. (Chem. Ztg. **1902**. 1, 338. Über die Arsenide der alkalischen Erden s. Centralbl. **1902**. I. 1045).

Über den im letzten Jahrbuch[1] bereits erwähnten Westmann-Prozeß zur Verarbeitung von Arsenerzen s. auch Min. Ind. **10**. 42.

Kalk, Baryt, Strontian, Zirkon.

Eine wichtige Studie über das Verhalten von Kalk im elektrischen Ofen hat Moissan veröffentlicht.[2] Kalk verdampft schwach in der Bunsenflamme, stark im Ofen von Deville und Debray, in dem er nur schwer oberflächlich verflüssigt werden kann; in diesem Ofen gibt eine C_2H_2—O-Mischung kein anderes Resultat als die Knallgasflamme. Dagegen schmilzt Kalk im elektrischen Ofen bei 300 Amp. $\times$ 50—70 Volt. Ein Bogen von 1000 Amp. erzeugt in einem Kalkblock eine als Tiegel verwendbare Vertiefung, in der man einmal bis 500 g Kalk zum Schmelzen und Kochen bringen kann. Bei 10 Min. langer Einwirkung findet man sublimierte durchsichtige, einfach brechende und reguläre Würfel oder Nadeln, die in Canadabalsam nach Monaten in kleine durchsichtige stark doppelbrechende Stücke zerfallen. Kalk ist also dimorph. $D = 3{,}4$ also $>$ als CaO aus $CaCO_3$ (= 3,3). Kalk scheint also eine ähnliche, wenn auch schwächere Polymerisation bei höherer Temperatur zu erleiden, wie nach Ditte[3] die Magnesia. Beide Modifikationen zeigen dieselbe Neutralisationswärme. — Geschmolzener Kalk löst Kohle zu Carbid. Bei einem Überschuß von Kalk entsteht nach der Gleichung $CaC_2 + 2\,CaO = 3\,Ca + 2\,CO$ Calcium, welches verdampft (den Carbidtechnikern wohl bekannt; der Ref.). Si bildet basisches Silikat, B Borat und zum Teil Calciumborid CaB_6. Ti bildet bei 600 Amp. $\times$ 100 Volt Titanat, Cr das gut kristallisierte Doppelsalz $Cr_2O_3 \cdot 4\,CaO$, das in Essigsäure löslich ist und durch Wasser zersetzt wird, bei Luftzutritt Calciumchromat. Mn wird teils verdampft, teils in MnO übergeführt. Fe, Ni, CO werden oxydiert. Pt färbt den Kalk rauchbraun und findet sich in Gestalt langer bis 2,54—3,01 % Ca enthaltender Kristalle wieder. Bei schneller Abkühlung bohren sich die Platindämpfe erkennbare Kanäle durch den vor der Erstarrung zähflüssig werdenden Kalk.

Nach Moissan und Dilthey (Ber. **35**. 1106) gibt Kalk mit Silicium im elektrischen Ofen ein Calciumsilicid von der Formel $CaSi_2$.

---

1) 8. 437.

2) Compt. rend. **134**. 136; Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 178; Chem. Centralbl. **1902**. I. 560.

3) Compt. rend. **73**. 111, 191.

Die United Barium Co.[1], eine Gründung der Ampère Electrochemical Co., arbeitet am Niagara nach den Verfahren von Bradley und Jacobs (Am. Pat. Nr. 624041 von 1899; D. R. P. Nr. 111667 vom 16. Dez. 1898). Schwerspat wird mit $^1/_{19}$ seines Gewichts an Kohle geschmolzen:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO \rightarrow 3BaSO_4 + BaS = 4BaO + 4SO_2,$$

während beim gewöhnlichen Glühprozeß erfahrungsgemäß 1 Teil Kohle auf 4 Teile Schwerspat gebraucht wird. Beide Formeln lassen sich so zusammenfassen:



$$BaSO_4 + C = BaO + CO + SO_2.$$

Die Reaktion verläuft jedoch nicht vollständig. Nur $^2/_3$ des Sulfats gehen in Oxyd über, $^1/_3$ bleibt Sulfid, 1—3% bleibt unverändert. Das Sulfat wird zwischen nachstellbaren Kohlen im Lichtbogen in einem Ofen mit Kohleboden eingeschmolzen und das Produkt von Zeit zu Zeit abgestochen. Das Entweichen der Gase erfolgt unter heftigem Aufschäumen der Masse. Die SO_2 wird zur Schwefelsäurefabrikation verwandt. 1 t Sulfat ergibt 500 kg 50prozentige Säure. Täglich werden 12 t $Ba(OH)_2\,8H_2O$ erzeugt und zwar mit drei Öfen à 400 PS. = 2500 Amp. × 120 Volt. Das ergibt einen Wirkungsgrad des Ofens von 74%, während 26% durch Strahlung verloren gehen.[2] Die wässerige Lösung des Produkts scheidet in der Kälte das reine Hydrat aus.[3] Die restierende BaS und Sulfhydrat enthaltende Lösung dient zur Fabrikation von Lithopone. Über die Verwendung von $Ba(OH)_2$ zur Wasserreinigung s. Electroch. Ind. **1**. 41.

Bouviers[4] Verfahren zur Darstellung von Oxyden der Alkalien und alkalischen Erden besteht darin, daß man die Sulfate mit Kohle in einem elektrischen Ofen erhitzt und währenddem Wasserdampf in das Reaktionsgemisch bläst. Aller S entweicht als SO_2 und SO_3 und zurück bleiben die Oxyde, die bei Gegenwart von Tonerde oder Kieselsäure in Aluminate oder Silikate übergehen.

---

1) Electroch. Ind. **1**. 16; Jacobs, am. electr. Rev. **40**. 362.

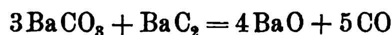
2) Jahrb. **7**. 405; Electroch. u. Metall. **1902**. 103; Chem. Ztg. **1902**. 250; Chem. Centralbl. **1902**. I. 971; Am. electr. Rev. **1**. 336; Journ. soc. chem ind. **1902**. 391; Mineral Ind. **10**. 60 mit wichtigen Daten über die Produktion von BaO_2.

3) Vgl. Haff, Transact. am. electroch. Soc. **2**. 267. — In Pont-Saint-Martin am Monte Rosa ist ebenfalls eine elektrische Baryumoxydfabrik in Betrieb, die technisch mit vorzüglichem Erfolge arbeitet. Leider erschwert der Gesetzgeber in Italien die Entzuckerung der Melasse auf jede Weise und unterbindet damit der Barytfabrikation ihre Zukunft. — Über ein Sulfocarbid des Bariums s. **Marino**, engl. Pat. Nr. 12500 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1901**. 976 u. Elektroch. Technik Heft 2, S. 22.

4) Journ. Soc. chem. Ind. **1902**. 1458; Franz. Pat. Nr. 319189.

Brochet und Ranson[1] elektrolysieren zur Darstellung von Erdalkalihydroxyden eine wässerige Lösung des betreffenden Erdalkalisulfids mit Diaphragma und lassen, um Oxydation an der Anode und die damit verbundene Widerstandserhöhung zu vermeiden, die Konzentration des Anolyten nicht unter 90 g Sulfid im Liter sinken. Für die Darstellung von $Ba(OH)_2$ nimmt man eine fast gesättigte BaS-Lösung mit 240 g BaS im Liter. Der Katholyt kann beliebig verdünnt sein, z. B. 40—50 g BaS pro Liter. Anode ist eine Eisenplatte, Kathode Eisen oder Nickel. Bei 5 Amp./qdm Anode ist 1,5 Volt erforderlich. T am besten etwa 50°. Der Elektrolyt wird mit Petroleum überschichtet, um die Einwirkung der Luft (CO_2) auszuschließen. Bei der hohen T bleibt das gebildete $Ba(OH)_2$ im Katholyt in Lösung, kristallisiert aber beim Erkalten aus. An der Anode wird S nicht ausgeschieden, es bildet sich vielmehr hauptsächlich das sehr leicht lösliche BaS_4; weder Thiosulfat noch Sulfat erscheint, die Anode bleibt blank. Oxydation beginnt erst unter 90 g BaS im Liter. Bei Zugabe von Kochsalz geht die Anode in Lösung; das gebildete $FeCl_2$ setzt sich sofort mit den Polysulfiden in FeS und S um, die sich im Anodenraume ausscheiden.[2]

Frank[3] erhitzt $BaCO_3$ oder $SrCO_3$ mit den entsprechenden Carbiden unter Luftabschluß, wobei unter rasch auftretender Gasentwicklung nach der Reaktion



$$3BaCO_3 + BaC_2 = 4BaO + 5CO$$

reines weißes BaO bezw. SrO entsteht.

Wedekind[4] untersuchte die Reduktion der Zirkonerde im elektrischen Röhrenofen mit Bor, wobei ein kohlehaltiges Zirkonborid oder ein Zirkoniumborocarbid entstand. Mit einem Überschuß an Silicium entstand Zirkoniumsilicid. Nach dem Thermitverfahren mit Al oder Mg ging die Reduktion bis zu Zirkon.

Quarz.

Hutton hat versucht, Quarz im elektrischen Ofen zu formen.[5] Er legte über oder auf einen Kohlekern grobe Quarzstücke, schmolz

---

1) D. R. P. Nr. 129324; Wagners Jahresber. **1902**. I. 391; vgl. ebenda S. 336; Chem. Centralbl. **1902**. I. 838; Engl. Pat. Nr. 1849 von 1901; Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 352; Franz. Pat. Nr. 302618; ebenda 54.

2) Vgl. Küster, Zeitschr. f. Elektroch. 8. 496.

3) D. R. P. Nr. 135330.

4) Ber. **35**. 3929; Chem. Ztg. **1902**. 1179.

5) Electroch. and Metallurg. 2. 107, mit genauen Literaturnachweisen. Die Abbildung auf S. 109 dieses Artikels steht auf dem Kopfe! Electroch. Ind. 1. 58.

sie mit Strahlung aus einem Lichtbogen von 300 Amp. bei 50 Volt zusammen und bekam auf solche Weise u. a. Quarzrohre von $^1/_8$ Zoll innerem Durchmesser und dicker Wandung. Gewöhnlich sind die Quarzwände blasig; das Aussehen kann durch Wiedererhitzen der unter dem Lichtbogen rotierenden Röhre verbessert werden. Ein andermal[1] wurde ein Kohlekern als Widerstandskörper hoch erhitzt und dann mit Quarzsand umgeben, der in Rohrform zusammenschmolz. Die Kohlekerne ließen sich immer leicht entfernen. — Der Leser wird sich erinnern, daß die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt bereits vor Jahren ein ähnliches Verfahren patentiert erhalten hat, welches erlaubt, Formstücke aller Art, insbesondere Tiegel, aus hochschmelzendem Material, z. B. aus Magnesia, im elektrischen Ofen darzustellen.

Was die von Heräus erfundenen Quarzgefäße anbelangt, so müssen wir uns mit einem Hinweise begnügen.[2]

Tonerde.

Zur Herstellung reiner Tonerde schmilzt Hall[3] Bauxit mit Kohle im elektrischen Ofen. Dieses Verfahren ist aus dem englischen und amerikanischen Patente[4] bereits zum Teil bekannt. Es sei hierzu folgendes nachgetragen: Er benutzt einen Tiegelofen, dessen Kohlenwände die eine Elektrode bilden, in dessen Mitte die zweite Elektrode eingesenkt und an dessen Boden ein Abstichloch ausgespart ist. Mit 25 Volt × 1500 Amp. werden auf einmal 10—15 kg Bauxit in $1^1/_2$ Stunden geschmolzen. Fe, Si und Ti scheiden sich unter der Tonerde in Form einer Legierung ab; diese soll gepulvert und als Bronzefarbe benutzt werden (Electr. World **1902**. I. 1057). Der Ofen für die Ausführung in großem Maßstabe hat 76 cm Durchmesser und 90 cm Tiefe. Der Querschnitt der eingesenkten, aus mehreren Stücken bestehenden Elektrode beträgt etwa 30 × 30 cm. Man arbeitet mit Wechselstrom von 50—60 Volt und 7000 Amp. Das Schmelzgut wird allmählich eingetragen und die bewegliche Elektrode stets so weit gehoben, daß sich ihr unteres Ende gerade an der Oberfläche der geschmolzenen Masse befindet. In 4—5 Stunden sind 1000 kg Mischung geschmolzen und gereinigt. Man stellt dann ab und läßt (wie beim Blockcarbidprozeß) abkühlen. In manchen Fällen, besonders wo Gleichstrom benutzt werde, sei die Zufügung gepulverter Kohle

1) Transact. am. electroch. soc. 2. 108.
2) S. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 861; Chem. Ztg. **1902**. Rep. 335.
3) D. R. P. Nr. 135553; Franz. Pat. Nr. 318174.
4) S. 442. Eine Biographie von Hall in Electroch. Ind. 1. 10.

zum Bauxit überflüssig, indem die Kohle der Elektrode und des Ofenfutters die zur Reduktion nötige Kohle liefere.[1]

Wird Al statt der ganzen oder eines Teils der Kohle als Reduktionsmittel verwandt, so nimmt man 3 Teile Al statt 2 Teile C oder die entsprechende Menge eines 50 prozentigen Ferroaluminiums. — Fe muß ev. so viel zugefügt werden, daß die Menge des Eisens, welches in der aus der Reduktion der SiO_2 und TiO_2 entstehenden Legierung enthalten ist, das Doppelte der Gesamtmenge des Si und Ti erreicht.

Von einem anderen Patente Halls[2] zur Reinigung von Bauxit stehen dem Ref. nur die Patentansprüche zur Verfügung. Das Verfahren ist ähnlich dem eben beschriebenen. Das zu reinigende Bauxit-Kohlegemisch wird (als Kern) mit einem Zylinder aus demselben Gemisch umkleidet. Der Kern wird in der oben beschriebenen Weise erhitzt und in reine Tonerde verwandelt; in der umgebenden Hülle werden Fe_2O_3 usw. wohl reduziert, aber, da die Temperatur nicht ausreicht, nicht geschmolzen. Bei einer nächsten Operation wird sodann die Hülle als Kern verwandt usf. (Fig. 87 und 88).

Die Norton Emery Wheel Co.[3] fabriziert mit 500 PS. täglich 5 t künstlichen Schmirgel durch Erhitzen von Bauxit im elektrischen

---

1) Würde eine teure Geschichte werden! 100 kg Elektrodenkohle kosten wenigstens 30 Mk. — Rechnet man das Kilowattjahr zu 72 Mk., so sind nach obigen Daten die Energiekosten für 1 t Tonerde ca. 40 Mk. — Die Pittsburg-Reduction-Comp., welche bisher 5000 PS benutzte und ihre Anlagen bedeutend vergrößert, hat ein neues Verfahren zur Verarbeitung von Bauxit auf reine Tonerde erworben (Electr. World **1902**. I. 321); es scheint das rein chemische Verfahren von Jordan (Am. Pat. Nr. 691470) zu sein (vgl. Electr. World I. 229) und stellt eine angebliche Verbesserung des alten Verfahrens zur Fällung von Aluminatlösungen mit CO_2 dar, die auf 200° C. vorerhitzt werden soll. Dabei soll der Tonerdeniederschlag wesentlich reiner als sonst ausfallen. Ein anderer Vorschlag (Peniakoff, Am. Pat. Nr. 695762) sei der Kuriosität halber angeführt: Das Fe_2O_3 des Bauxits soll in FeS verwandelt und dieses mit Säuren extrahiert werden. — Über Bauxit-Verarbeitung und -Gewinnung siehe ferner: Lienau, Elektroch. Zeitschr. **9**. 101; Ebenda **9**. 180 (Neu Süd-Wales); New-York Electr. Rev. **40**. 771 (Georgia, Import nach U. S.); Engin. and Min. Journ. **1902**. I. 39 (Amerika), 413, 817 (England); II. 41, Aluminium World **8**. 216 (Italien); Engin. and Min. Journ. II 154, 215 (U. S.), 242, 371 u. Aluminium World 8. 98, 293 (Frankreich), Engin. and Min. Journ. II 382, 822, Electroch. and Metallurg. II. 72, Chem. Ztg. **1902**. 575 (U. S.); Aluminium World **8**. 71 (Arkansas); Chem. Ztg. **1902**. 1049 (Österreich).

2) Engl. Pat. Nr. 2260 von 1902. Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 549. Am. Pat. Nr. 706553. Ausführlich in Aluminium World **8**. 235.

3) Am. Electr. Rev. **1902**. I. 336; Elektroch. Technik **1**. 20. — Über den Wirkungsgrad des elektrischen Ofens beim Schmelzen beim Bauxit s. Elektroch. Technik Heft 4, S. 8. S. auch Jacobs, Electr. World **1902**. I. 439.

Ofen. Die Schmelze erstarrt kristallinisch. Das Produkt wird „Alundum“ benannt.[1]

Gintl[2] schmolz Bauxit mit etwas Kohle und Kochsalz im elektrischen Ofen bei 1000 Amp. und 100 Volt. Durch eine Abstichöffnung floß zuerst ein siliziumreiches Roheisen dünnflüssig ab, dann kam zähe Schmelze, die nach dem Erkalten große Saphir-Kristalle

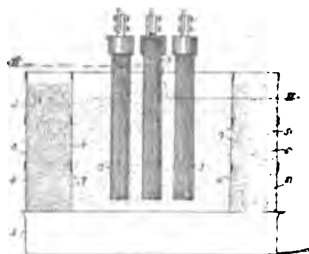


Fig. 87.

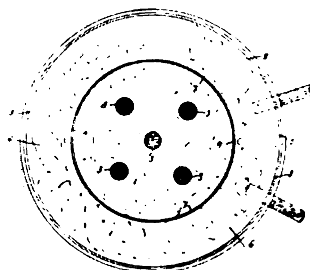


Fig. 88.

enthielt. Die Metallmasse enthielt an der Oberfläche N-Verbindungen des Titans und eisenhaltige Aluminiumkörner mit eingeschlossenem Si, Ti und Aluminiumcarbid von roter und blauer Farbe.

Manganaluminat Al_2O_4Mn erhielt Dufau[3] im Moissan-Ofen beim 3 minutlichem Erhitzen von 100 Teilen Al_2O_3 und 230 Teilen Manganoxydsalz mit einem Lichtbogen von 1000 Amp. bei 60 Volt. Die oktaederähnlichen Kristalle sind hellgelb und durchscheinend. $D = 4,12$ (20°). Härte > Quarz, oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft. Unlöslich in HCl, von HNO_3, HFl, H_2SO_4 angreifbar. Wird beim Schmelzen mit Alkalikarbonat, -oxyd, -nitrat oder -chlorat zersetzt.

Cowles[4] gewinnt aus Natriumaluminat und Kohle im elektrischen Ofen Natrium und Aluminiumcarbid. — Über die Reduktion der Tonerde nach Tucker und Mody s. Rohland.[5]

Dufau[6] erhielt aus CaO und Al_2O_3 ein Calciumaluminat $CaAl_2O_4$ in durchscheinenden Nadeln. Es gelang nicht, durch Änderung der Mischungsverhältnisse andere Aluminate zu erzeugen. Die Behauptung Jacobs (Am. Electr. Rev. **1902**. I, 362), daß aus Kaolin im

1) London. Electr. **50**. 351. Electroch. Ind. I. 15 u. 41.
2) Zeitschr. angew. Chem. **14**. 1173. Vgl. Duboin, Chem. Ztg. **1902**. 1198.
3) Chem. Ztg. **1902**. 205.
4) Engl. Pat. Nr. 9676 von 1901.
5) Chem. Ztg. **1902**. 466; vgl. Jahrb. **8**. 520.
6) Compt. rend. **131**. 924; Elektroch. Zeitschr. **8**. 255; vgl. Jahrb. **8**. 443.

elektrischen Ofen beim Überleiten von Wasserstoff zunächst Siliciumwasserstoff und schließlich sogar Aluminium gebildet werde, ist wohl irrig. Wasser ist bei den in Betracht kommenden Temperaturen völlig dissoziiert, eine reduzierende Wirkung des Wasserstoffs also unmöglich. Es liegt wohl eine auf die Gegenwart von Kohle (oder Acetylen aus $C_2 + H_2$) zurückzuführende Reaktion vor.

Glas.

Townsend[1] erwähnt als Vorläufer der neuen Glasöfen von Völker usw.[2] diejenigen der Firma S. Reich & Co., welche 1882 ein Deutsches Patent auf einen elektrisch geheizten Glas-Tiegelofen erhielt. Über die Gründung der Aktiengesellschaft für Elektrokeramik, Brüssel und deren Fabrik in Deutsch-Matrei s. Elektrot. Anz. **1902**. 872.[3] Genaueres über die Entwicklung dieser Gesellschaft teilte Referent in der Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 419 mit; er muß sich damit begnügen, an dieser Stelle auf jenen Artikel zu verweisen. — Der dort genannten Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., sind neue Patente erteilt worden.[4] Nach dem ersten mischt man die zerkleinerten Rohstoffe des Glassatzes mit stromleitendem Material, z. B. Kohle, und schaltet die Mischung als Widerstand in einen elektrischen Stromkreis ein. Im zweiten wird ein Schmelzofen beschrieben, dessen tiegelförmiger Schmelzraum an zwei einander gegenüberliegenden Seiten treppenförmig ausgebildet und von einem Reflektor überdeckt ist. Seine Sohle wird von Lichtbögen bestrichen. Der durch ein Loch am Boden abfließende Glassatz passiert eine zweite Lichtbogenzone und fließt in ein Überlauf-Läuterungsreservoir ab. — Brown und die gleiche Gesellschaft erhielten ein Patent auf einen Ofen zur Verarbeitung pulverförmigen Materials.[5] Der Glassatz wird mit einem geeigneten Bindemittel (Wasserglas) angemacht, durch Walzen zu einem Bande ausgestreckt, vorgetrocknet und bei kontinuierlichem Vorschub durch Walzen unter mehreren zwischen Kohlenspitzen erzeugten Lichtbögen weggeführt

---

1) Electr. World **1902**. I. 819.

2) Jahrb. 8. 440; Beschreibung der neueren Öfen s. auch Electricien **23**. 69; Chem. Ztg. **1902**. 629.

3) Zeitschr. f. Elektroch. **1902**. 243.

4) D. R. P. Nr. 131291 u. 134935; Abbildungen in Wagners Jahresber. **1902**. I. 445; Elektroch. Zeitschr. 8. 126; vgl. Engl. Pat. Nr. 9405 von 1902; Journ. soc. chem. Ind. **1902**. 1077.

5) Am. Pat. Nr. 708309; Electroch. Ind. **1**. 64; Engl. Pat. Nr. 17656 von 1901 (Société de l'ind. verrière); Electr. World **1902**. II. 422, 458.

(Fig. 89 und 90). Völker's im Jahrb. **8**. 441 abgebildeter Glasofen wurde in Amerika patentiert.[1] — Schade benutzt, ähnlich wie Becker, einen stufenförmigen Ofen mit vielen Elektrodenpaaren.[2]

Über Lühnes Verbesserungen an seinen früher[3] beschriebenen elektrischen Glasöfen s.[4] — Über Versuche von Henrivaux in St. Gobain über den Konsum an elektrischer Energie bei der Glasschmelzung s. Du Welz.[5] — Fehn[6] fügt zu etwas geschmolzenem

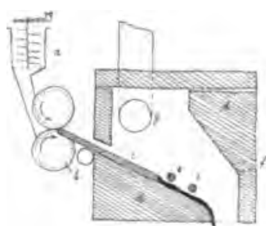


Fig. 89.

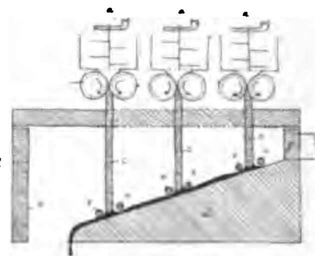


Fig. 90.

Glase neues Rohmaterial und leitet einen Wechselstrom durch die Masse. Das schon vorhandene Glas wird dabei überhitzt und gibt dann Wärme an das Rohmaterial ab. — Rindskopf[7] bringt die zur Erzeugung irisierenden Glases erforderlichen Substanzen, z. B. Zinnsalz, Strontium- oder Baryumnitrat, unter Einwirkung des Stromes in einem geeigneten Behälter zur Verdampfung, führt den an der Glaspfeife befindlichen heißen Gegenstand durch eine verschließbare Öffnung in diesen Behälter ein und bringt ihn dann in den Kühlofen.

Jacobs und die Ampère Electrochemical Comp. erzeugen ein feuerbeständiges Material durch Erhitzen von Kaolin (Al_2O_3, $2SiO_2$) im elektrischen Ofen mit 1500 Amp. × 100 Volt. Nach 20 Minuten schmelzen 100 kg Masse und geben beim Erstarren ein glasartiges Produkt, das sich bei längerem Erhitzen in 40 Minuten unter Ab-

1) Nr. 706283; Electroch. Ind. **1**. 64; der von demselben im Am. Patent Nr. 702082 beschriebene Ofen ist identisch mit dem aus der Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 811; über desselben Am. Pat. Nr. 698766 s. Electroch. and Metallurg. II. 163; Electr. World **1902**. I. 1097 und II. 258.

2) Am. Pat. Nr. 713923; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1541.

3) Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 810.

4) D. R. P. Nr. 127931; Wagners Jahresber. **1902**. I. 445; Am. Pat. Nr. 698980/81; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 773.

5) Electr. World **1902**. I. 404; Chem. Ind. **1903**. 501; s. auch Redlich, D. R. P. A. Nr. 14520 vom 1. Aug. 1900, Kl. 32a.

6) Schwed. Pat. Nr. 13686 von 1900; Chem. Ztg. **1902**. 340.

7) Ebenda Rep. 273; Sprechsaal **35**. 945.

gabe von 1 Mol SiO_2 in ein äußerst festes, hartes und feuerbeständiges, für metallurgische Öfen geeignetes Material verwandelt.[1]

Hydroschweflige Säure, Schwefelsäure, Dithionsäure, Überschwefelsäure.

Frank[2] erhielt ein neues Patent zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten. Er benutzt eine möglichst neutrale Bisulfitlösung als Katholyt und als Anolyt die Lösung eines Alkalis oder eines solchen Salzes, welches ein basisches Ion zur Kathode wandern läßt, Natronlauge oder die Lösung eines Kalium- oder Natriumsalzes. Als Katholyt sind z. B. eine Bisulfitlauge von 33,7 g SO_2 im Liter und als Anolyt NaCl-Lösung von $D = 1{,}042$ verwandt. Die Kathodenoberfläche besteht aus Platin; $J = 0{,}144$ Amp./qdm. $V = 2{,}3$ Volt. Stromausbeute = 89,3 %. Im Anodenraum wird nebenher Chlor gewonnen.

Moissan ist es im Berichtsjahre gelungen, die wasserfreien Hydrosulfite der Alkalien und Erdalkalien durch Einwirkung von SO_2 auf Metallhydride darzustellen[3], was bei der großen technischen Bedeutung der Salze erwähnt sei.

Jacobs und die Ampère Electrochemical Comp. oxydieren SO_2 anodisch zu H_2SO_4.[4] In einem Kasten liegen die Elektroden, durch ein Diaphragma getrennt, horizontal übereinander, zu unterst eine poröse Anode, durch welche hindurch von unten her SO_2 in den Elektrolyten kontinuierlich eingeblasen wird, dessen Lösungsvermögen für SO_2 durch Abkühlung der Zelle auf 0° möglichst hoch gehalten wird. $V = 2$ Volt, $J = 15$ bis 20 Amp. pro Quadratfuß Anode. Mit 54 % Stromausbeute kann man mit 500 Amp. in 303 Stunden eine Tonne H_2SO_4 von 50° Bé erzeugen. — Da die SO_2 zur Ausführung dieses Prozesses möglichst luftfrei sein, also z. B. aus Pyritgasen nach Schröder-Hänisch konzentriert werden muß, was per 100 kg SO_2 etwa 2 Mk. Kosten verursacht, so dürfte das Verfahren aus ökonomischen Rücksichten nicht ausführbar sein. Nach Townsend ist SO_2 zur Depolarisation unlöslicher Anoden schon 1878 durch Cobley angegeben worden.

---

1) Am. Pat. Nr. 711319; Electroch. Ind. I. 130; Electr. World **1902**. II. 666.

2) D. R. P. Nr. 129861; vgl. dessen Dissertation und Jahrb. **8**. 430.

3) Compt. rend. **135**. 647; Chem. Centralbl. **1902**. II. 1354.

4) Am. Pat. Nr. 704831; Abbildung des Apparates und Historisches bei Townsend, Electr. World **1902**. II. 132; Engen. and Min. Journ. **1902**. II. 148; vgl. Jahrb. **8**. 429 und Tossizza, D. R. P. Nr. 128486 (Chem. Ztg. **1902**. 138).

Förster und Friessner untersuchten die Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und die elektrolytische Dithionatbildung.[1]

Eine vortreffliche Arbeit über die Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse ohne Diaphragma publizierten Müller und Friedberger.[2] Wir können hier nur die Ergebnisse kurz anführen: Kaliumpersulfat ließ sich in saurer Lösung mit 35 % Stromausbeute bei hoher kathodischer Stromdichte, Ammoniumpersulfat unter Zusatz von Chromat mit 80 % Ausbeute bei 5,9 Volt gewinnen, wenn man von einer neutralen Lösung ausgeht und durch Zusatz von H_2SO_4 das entstehende NH_3 möglichst neutralisiert. Das Diaphragmenverfahren liefert keine höhere Ausbeute, verlangt aber 8 Volt. — Eine bemerkenswerte neue Verwendung fanden Persulfate zur Löslichmachung von Stärke.[3]

Phosphate, künstlicher Dünger.

De Chalmot[4] fabriziert lösliche Phosphate, indem er Phosphorite mit Quarz mengt, das Gemisch im elektrischen Ofen schmilzt, es dann sofort absticht und heiß mit einer neuen Quantität Quarz mengt.

Wiborgh und Palmaer[5] elektrolysieren (Diaphragma) eine Alkali- oder Ammoniumnitrat-, -chlorid- oder -perchlorat-Lösung, also ein Salz, dessen Anion mit Kalk ein lösliches Salz und im Katholyt ein basisches Hydrat bildet und bringen Phosphorite, z. B. Apathit, währenddem in die Nähe der Anode. Das dabei als Diphosphat in Lösung gebrachte Calciumphosphat wird durch den Katholyten in flockiger, citratlöslicher Form gefällt. Der Elektrolyt soll dann in den Prozeß zurückkehren. — Ob der Elektrolyt verlustlos wiedergewonnen wird und ob der Energieverbrauch bei den äußerst gedrückten Superphosphatpreisen die praktische Ausführung dieses Verfahrens erlauben wird, ist sehr zweifelhaft. Dasselbe läßt sich über Crookes Verfahren[6] sagen, der Torf u. a. humusreiche Dinge durch Elektrizität in Dünger verwandeln will. Wir können bei den konfusen chemischen Anschauungen des Erfinders diesen Vorschlag mit

1) Ber. **35**. 2515.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 230.

3) D. R. P. Nr. 134301; Soc. anon. „Trust chimique“; Chem. Ztg. **1902**. 900.

4) Am. Pat. Nr. 689286; vgl. Electroch. Ind. I. 141.

5) Am. Pat. Nr. 707886; Electroch. Ind. I. 65. Daselbst auch Kritik des Verfahrens; Electr. World **1902**. II. 381; vgl. Jahrb. 8. 437.

6) Am. Pat. Nr. 712045; Electr. World **1902**. II. 750; Engl. Pat. Nr. 19513; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1545.

Stillschweigen übergehen. — Fischer[1] erhielt Plumbiphosphat durch Elektrolyse von Phosphorsäure mit einer Bleianode.

Perkarbonate.

Über Perkins Referat s.[2] Salzer stellte fest, daß die Perkarbonatbildung am günstigsten in neutraler Lösung verläuft, durch einen Überschuß von OH-Ionen und die Anwesenheit von Bikarbonat geschädigt und durch die Platinierung der Anode bedeutend herabgedrückt wird.[3]

Ammonium, Ammoniak, Hydroxylamin.

Über Ammoniumamalgam s. Coehn.[4] Bemerkenswert für die Technik ist aus letzterer Arbeit die Beobachtung, daß flüssiges Woodsches Metall als Kathode statt Quecksilber bei der Kochsalzelektrolyse nicht verwendbar ist, da sich keine Na-Legierung bildet. — Tafel studierte die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure.[5] Sind reichliche Mengen dieser Säuren vorhanden, so liegen die Verhältnisse analog wie bei der kathodischen Reduktion eines Nichtelektrolyten, z. B. des Nitrobenzols. Die Hauptprodukte (jedoch nicht an Platinkathoden) sind NH_3 und NH_2OH, deren Mengenverhältnis u. a. nach der Natur der Kathode variiert. Am meisten NH_2OH lieferten Hg- oder Amalgam-, am wenigsten Cu-Elektroden. An diesen entsteht am meisten NH_3. Da aber Hydroxylaminsulfat an Kupferkathoden unverändert bleibt, so muß geschlossen werden, daß an diesen die elektrolytische Reduktion nicht über Hydroxylamin führt. Durch geeignete Versuchsbedingungen konnte HNO_3 fast quantitativ in NH_2OH übergeführt werden. Näheres s. a. a. O. Diese Untersuchungen bildeten die Grundlage zu dem D. R. P. Nr. 133457 der Firma Böhringer und Söhne „Darstellung von Hydroxylamin durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure".[6] Man reduziert bei niederer Temperatur und fügt HNO_3 nach Maßgabe ihres Verbrauches hinzu. Katholyt: 5 kg 50prozentige H_2SO_4; Diaphragma; Anodenraum: ebensolche H_2SO_4. Kathode: amalgamiertes Blei. Anode: Blei. $J = 60$ bis 120 Amp./qdm. Man

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 398.

2) Ib. 8. 180.

3) Näheres s. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 900; vgl. Pissarshewsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**. 341.

4) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 591.

5) Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 289; vgl. auch Ber. **1902**. 1511. Ausf. Ref. im Chem. Centralbl. **1902**. II. 328.

6) Franz. Pat. Nr. 318978; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1458.

läßt langsam 2 kg 50prozentige HNO_3 zufließen, so daß stets eine eben deutliche H-Entwicklung bemerkbar ist. Der Katholyt muß kräftig gerührt werden. Die Temperatur darf nirgendwo über 20° steigen. Man reduziert, bis der Katholyt keine HNO_3-Reaktion mehr ergibt. Hierzu Zusatzpatent Nr. 137697. Katholyt: 6 kg einer 20prozentigen HCl, Essigsäure oder andere starke Säuren, sonst wie oben. Kathode: Zinn oder irgend eine indifferente unter Zusatz von 10 g Zinnschwamm pro Liter Katholyt.

Barnes empfiehlt die Elektrolyse von Salmiaklösung zur Gewinnung von NH_3 und Cl in seinem Vakuumapparat.[1] (Chlorstickstoff!).

Verschiedene Salze.

Die Chemische Fabrik Griesheim Electron hat ihr früher[2] beschriebenes PbO_2-Patent vervollkommnet.[3] Um die Abscheidung von Blei an der Kathode zu verhindern, die auch bei Umkleidung derselben mit Pergament usw. eintritt, sollen die Elektrodenräume durch ein Diaphragma getrennt und die Glätte in den Anodenraum eingefüllt werden. Dabei wird die Anodenflüssigkeit sauer. Man neutralisiert sie, indem man von Zeit zu Zeit das an der Kathode entstehende Alkali der Anodenflüssigkeit zusetzt. Borchers und Dorsemagen empfahlen[4], dieses in der Hauptsache zur Zündholzfabrikation verwandte Peroxyd durch Erhitzen mit Bleioxyd auf 250° nach $2PbO + PbO_2 = Pb_3O_4$ in Mennige überzuführen.

Hartmann[5] verwendet bei der Herstellung von Bleihydroxyd auf elektrolytischem Wege eine Metalloxyd-, z. B. Kupferoxydkathode, wodurch die kathodische Abscheidung von Schwammblei und die dadurch hervorgerufene Verunreinigung des gebildeten Hydroxyds vermieden wird. Außerdem soll zur Darstellung von Bleiweiß Kohlensäure eingeleitet werden. „Auf diese Weise wird eine quantitative Ausbeute an reinem Präparat erzielt, wodurch die Wirtschaftlichkeit des ganzen Verfahrens beträchtlich erhöht wird." — Wie oft wird sich der unglückselige Vorschlag, bei elektrolytischen Prozessen mit depolarisierenden Elektroden zu arbeiten, noch wiederholen! Das Ding hält ja nur „von 12 Uhr bis Mittag". Dann fällt die Bescherung auseinander oder wird unwirksam.

---

1) Elektroch. Zeitschr. 9. 225.

2) Jahrb. 8. 444.

3) D. R. P. Nr. 133379, Zusatz zu Nr. 124512. Letzteres identisch mit Engl. Pat. Nr. 12186 von 1901.

4) Danneel, Zeitschr. f. Elektroch. 8. 745.

5) D. R. P. Nr. 139068.

Luckow schrieb eine Broschüre, die sich mit der Erklärung des geschäftlichen Mißerfolges seines praktisch erprobten Bleiweißverfahrens befaßt. Ihr Inhalt ist vielfach persönlicher Natur. Wir müssen uns damit begnügen, auf sie zu verweisen.

Die bekannte Methode der Zerstäubung elektrisch hoch erhitzter Metalle [1], die bereits Vorschläge zur Stahlfabrikation [2], zu der von Bleioxyd, Zinkstaub und Zinkweiß, zur Anreicherung von Kupferstein, zur Darstellung von Bronze, Zinn- und Aluminiumpulver und zur Verstäubung von Chrom- und Wolframstahl (Schleifmittel), und auch zur Darstellung von Bleiweiß [3] gezeitigt hat, die ferner Bary [4] zur Fabrikation von Zinnoxyd verwandte, ist von Lomax [5] für die Gewinnung von PbO und SnO ausgearbeitet worden. Er schmilzt die Metalle ähnlich wie Bary, bläst jedoch Luft auf die Oberfläche des siedenden Metalles und sammelt die Dämpfe in geeigneten Kondensationskammern.[6] Bary selbst hat einen Apparat zur bequemen Ausführung seines Verfahrens konstruiert.[7] Die flüssigen Metalle fließen aus einem Behälter in feinen Strahlen in ein untergestelltes Gefäß. Beide Gefäße bilden die Stromzuführung. Dabei tritt das bekannte Phänomen auf, daß jeder von starkem Strom durchflossene Flüssigkeitsfaden sich pulsierend kontrahiert, was pro Sekunde eine mehrhundertfache Unterbrechung des Fadens veranlaßt, die wie kontinuierliche Lichtbogenbildung wirkt und die Metalle zum Teil zum Verdampfen und damit zur Oxydation bringt.

Über die höchst interessante elektrochemische Darstellung des Ammoniumplumbichlorides s. Elbs.[8] Derselbe studierte mit Forssell u. a. die PbO_2-Bildung bei der Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlauge. Auch bezüglich dieser Arbeit müssen wir auf das Original verweisen.

Julius Meyer[10] elektrolysierte Silberselenit in Cyankaliumlösung zum Zwecke der Bestimmung des Atomgewichtes des Selens.

1) Genaueres bei Townsend, Electr. World **1902**. I. 599.

2) Jahrb. **1896**. 248.

3) Ein Lichtbogen wird zwischen einer Rohrelektrode und Blei erzeugt. Durch das Rohr wird Wasserdampf, Kohlen- und Essigsäure auf das zerstäubende Blei geblasen (Bailey, Cox und Hey).

4) Jahrb. **8**. 446. Dieses Verfahren ist im Besitz der Tin Electro-Smelting Co. Ltd. in Paris; s. auch Lond. Electr. **50**. 82.

5) Am. Pat. Nr. 695939.

6) Abbildung bei Townsend a. a. O.

7) Abbildung bei Townsend, Electr. World **1902**. I. 961.

8) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 512.

9) Ebenda 760.

10) Ber. **1902**. 1591.

Leduc[1] studierte die Elektrolyse des Silbernitrates.

Rieder[2] entdeckte bei einem galvanotechnischen Versuche, bei welchem eine leitend gemachte Schwefelmatrize an einem Kupferdraht in ein schwachsaures Kupferbad tauchte, eine neue Schwefelkupferverbindung, die die Elektrizität sehr gut leitet, zerbrechlich ist und sich unter H_2SO_4 und H_2S-Bildung zersetzt. Bei analogen Versuchen mit Eisen zeigte sich an der Berührungsstelle von Fe und S nur eine kleine Menge eines schwarzen Pulvers, jedenfalls eine Verbindung beider. Rieder glaubt aus der Beobachtung, daß Weichgummi, mit Kupferdraht umwickelt, schwarz wird, wenn man den Draht als Kathode in ein Kupfersulfatbad hängt, schließen zu dürfen, daß es gelingen könnte, auf solche Weise „Kautschuk und Schwefel elektrolytisch zu trennen, um so gebrauchten Gummi wieder verwerten zu können".[3] — Bezüglich der Erklärung dieser Erscheinungen und der im Anschluß an sie versuchten Konstruktion eines galvanischen Elementes mit der beschriebenen Schwefelkupferverbindung als einer Elektrode sei auf das Original verwiesen.

Über die Elektrolyse von Kupfersulfat zwecks Gewinnung von reinem Kupfer mit Hilfe von mit SO_2 depolarisierten Kohleanoden s.[4] Über die Darstellung von Scheeles- und Mitis-Grün[5] s.[6] Franchot erzeugt nach einem ähnlichen Verfahren Pariser Grün, essig-arsenigsaures Kupfer.[7] Er behandelt Kupfer anodisch in einer gemischten Lösung von Calciumacetat und arseniger Säure, wobei sich das unlösliche Doppelsalz ausscheidet. Als Kathode wird eine von einem Diaphragma umhüllte Kupferplatte benutzt.

Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes behandelte Le Blanc in einer vortrefflichen Monographie.[8] Sie enthält in großer Vollständigkeit alles, was bisher über dieses Gebiet in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht publiziert worden ist und berücksichtigt insbesondere die umfangreiche Patentliteratur. Auch über seine eigenen Arbeiten

1) Monit. scient. **1902**. 693.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 370.

3) Und wie befreit man ihn von Faktis, Zinkweiß, Kaolin, Schwefelantimon usw.?

4) D. R. P. Nr. 128486; Chem. Ztg. **1902**. 138; Engl. Pat. Nr. 14751 von 1901, Journ. soc. chem. ind. **1902**. 175 und am. Pat. Nr. 710346 ebenda 1336.

5) Vgl. Jahrb. **8**. 446.

6) Electr. World. **1902**. I. 819.

7) Am. Pat. Nr. 698696. Abbildung der Apparatur in Electroch. and Metall. II. 163.

8) Bei W. Knapp, Halle a. S.

auf dem Gebiete der elektrolytischen Chromsäuregewinnung verbreitet sich der Verfasser ausführlich. Wir müssen uns leider damit begnügen, auf diese wichtige Publikation zu verweisen.

Derselbe prüfte zusammen mit Bindschedler[1] die Angaben Luckows in dessen D. R. P. Nr. 91707 und dem Engl. Pat. Nr. 14801 von 1895[2], soweit sie sich auf die Erzeugung von Chromgelb beziehen. Luckow überführte Blei in Bleichromat, indem er es in einer 1,5prozentigen Lösung eines Gemisches aus 80 Teilen $NaClO_3$ und 20 Teilen Na_2CrO_4 als Anode benutzte (Hartbleikathode). Bei 1,5 cm Elektrodenabstand und $V = 1{,}8$ Volt war $J = 0{,}005$ Amp./qcm. Die Verff. fanden, daß bei gleichbleibender Gesamtkonzentration des Elektrolyten die Ausbeute an Chromat schnell heruntergeht, wenn man die Chloratmenge zugunsten der Chromatmenge vermindert. Bei dem Verhältnis 80 : 20 und 70 : 30 ist die Ausbeute beinahe theoretisch, bei 50 : 50 beinahe = Null. Entgegen den Angaben Luckows erhielten die Verff. gute Ausbeuten an Bleichromat auch bei höheren Gesamtkonzentrationen als 0 bis 3 %. Man muß in diesem Falle nur die Mischung der Salze zugunsten des Chlorats verschieben, so daß die absolute Konzentration des Chromats nur wenig ansteigt. Ohne wesentliche Veränderung der Ausbeuten kann statt Chlorat Nitrat, Acetat oder Butyrat gewählt werden, welches die schlechtesten Ausbeuten lieferte. Mit reiner Chromatlösung wurden die Ausbeuten sehr schlecht; Verminderung der Stromdichte verbesserte ebenso wie bei Anwendung der gemischten Salze die Ausbeute. — Das erhaltene Chromgelb hatte mitunter statt der feurig gelben eine schmutzige Orangefärbung.

Darmstädter[3] will das Verfahren seines Hauptpatentes zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen dadurch verbessern, daß er, um jeder schädlichen Konzentrationsänderung vorzubeugen, zum Zwecke der Beförderung der ausgleichenden Wirkungen der Hydrodiffusion den Strom zeitweise ganz abstellt. — Die elektrolytische Darstellung der Chromsäure und der Chromate besprach Straneo.[4]

Die Chem. Fabrik Griesheim-Elektron erhielt ein englisches Patent[5] auf die Erzeugung von Chromverbindungen und Alkalien.

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 255.

2) Jahrb. 4. 341.

3) D. R. P. Nr. 138441; Zus. zu Nr. 117949; Jahrb. 8. 447; vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 61.

4) Chim. Industr. 4. 2.

5) Nr. 12250 von 1901. Dieses Patent könnte unter Umständen bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen eine erhebliche Rolle spielen.

Man elektrolysiert Alkalisalze mit Anoden aus Chrom oder einer Chromlegierung (Ferrochrom) unter Anwendung eines Diaphragmas und setzt zum Anolyten genügend Alkali oder Karbonat, um freie Säure zu neutralisieren oder um das mit Chrom legierte Metall niederzuschlagen. Die entstandene Chromsäure läßt sich vom Ferrisulfat durch fraktionierte Kristallisation trennen. Verwendet man als Anolyten eine geeignete, separat bereitete Lösung von Chrom oder Ferrochrom, so kann man unlösliche Anoden, z. B. Blei verwenden. In diesem Falle trennt man die Elektrodenräume durch ein Doppeldiaphragma, in welches Alkali oder Karbonatlösung eingefüllt wird.

Eisenvanadinoxyd reduzierte H. P. Smith im elektrischen Ofen. Näheres s.[1].

Tantalsäure wurde von Moissan im elektrischen Ofen reduziert.[2]

Carbide.

Wir verweisen Interessenten auch dieses Mal auf ein Referat im XI. Bande von Rothwells vortrefflichem Jahrbuch: The Mineral Industry, S. 70.

„Die Metallcarbide“ lautet ein zusammenfassender Artikel von Moissan, der zwar größtenteils Bekanntes enthält, aber eine vorzügliche Übersicht über dieses Thema ist. Wir müssen auf die Übersetzung des Originals[3] verweisen. Der Verf. behandelt: 1. Geschichtliches. 2. Metallcarbide. 3. Nicht mit Wasser zerfallende Carbide. 4. Carbide, die durch Wasser zersetzt werden. 5. Eine neue Theorie der Petroleumbildung.[4]

Calciumcarbid.

A. Allgemeines.

Gründliche Information über den Carbidmarkt, die Fabrikation, Statistik, Aussichten für die Zukunft dieser Industrie, Fortschritte in der Acetylenindustrie erteilen die in- und ausländischen Fachblätter, z. B. „Acetylen in Wissenschaft und Industrie“, „Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation“, „L'acetylène“, „Journal d'électrolyse“ u. a. sowie das „Jahrbuch für Acetylen und Carbid“ von Altschul, Scheel und Vogel.[5]

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 128.
2) Ib. 179.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 44.
4) Vgl. Sabatier und Senderens, Zeitschr. f. Elektroch. 8. 888.
5) Verlag von Marhold, Halle a. S.

Die Calciumcarbidpatente in Europa und Amerika behandelt vom historischen und juristischen Standpunkte aus ein interessantes Referat in der London Electr. Rev. 1902. II. 615.[1]

Von anderen Notizen, insbesondere solchen aus der nichtdeutschen Literatur und nicht speziellen Inhalts, seien erwähnt: Kershaw[2] (Europ. Carbidmarkt); Münsterberg.[3] Ferner: Carbidprozeß der Acetylene illuminating Co. gegen United Alcali Co.[4]; Allgemeines über Fabrikation, Angaben über die europäische und amerikanische Produktion[5]; Handelsnachrichten[6]; Hutton und Petavel[7] (Kurze Angaben über die Fabrikation). Deutschland: Deutsche Carbidindustrie[8]; Brandenburgische Carbidwerke (Neugründung)[9]; Carbidverbrauch in Deutschland.[10] Österreich: Kraftverbrauch der Fabriken[11]; Matrei[12]; Sebenico[13]; Società anon. p. l'utilisatione della forze idrauliche della Dalmazie[14]; Neue ungarische Fabrik Lóró.[15] Ferner[16]. Italien[17]: Referate von Pio[18]; Memmo[19]. Schweiz: Flumser Carbidwerk[17, 20]; Carbidhandel[21]. Schweden[22]. Amerika:

---

1) Siehe auch ebenda **1902**. II. 927 und I. 946.

2) Lond. Electr. **48**. I. 422; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 565; Electr. World **1902**. I. 276. Derselbe über französische Produktion i. Lond. Electr. **50**. 219; Elektroch. Technik **1903**. 30.

3) Die Zukunft der Carbid- und Acetylenindustrie: Electroch. Ind. **1**. 32; Electr. World. **1902**. II. 185.

4) Lond. Electr. **50**. 241.

5) Electroch. Ind. **1**. 4, 116, 125.

6) Lond. Electr. **48**. 946.

7) Ebenda **51**. 349.

8) Lond. Electr. Rev. **1902**. II. 958; ebenda I. 904.

9) Chem. Ztg. **1902**. 742.

10) Vogel, Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 182.

11) Electr. World. **1902**. I. 37. Übertriebene Ziffern. Siehe auch Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 75.

12) Chem. Ztg. **1902**. 143.

13) Ebenda 488.

14) Ebenda 742.

15) Elektroch. Zeitschr. **9**. 253.

16) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 67; Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 379.

17) Ebenda 750 (wichtige Notizen); Elektroch. Technik **1902**. 5; Ebenda über das Carbidwerk Flums.

18) Electr. World. **1902**. II. 375; Lond. Electr. **49**. 745; L'Electricien **1902**. II. 256; Chem. Ztg. **1902**. Rep. 273; Electroch. Ind. **1**. 70.

19) Chem. Ztg. **1902**. 925.

20) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 64; L'ind. électrochim. **1902**. 1.

21) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 597.

22) Ebenda und S. 75.

Union Carbid Co.[1], ferner[2] — Rußland: Wir würden eine Sünde begehen, wollten wir dem Leser die Nachricht vorenthalten, es sei in der Provinz Archangel ein Bergwerk entdeckt worden, in dem Carbid gefördert wurde. Wir müssen andererseits anerkennen, daß, wenn auch sonst die wahnsinnigsten Angaben über die Carbidindustrie Glauben finden, dieser Nachricht von den Berichterstattern elektrotechnischer Journale nicht absolutes Vertrauen geschenkt wurde.[3] Verschiedenes: Über auf nicht elektrischem Wege erzeugtes Carbid und über Hartensteins „Carbolith" s.[4]; Bemerkungen über die Eigenschaften von Blockcarbid s. Roberts[5]; Probeentnahme von Carbid s. Odernheimer[6]; Produktionskosten s. Grua[7]; Qualität des Handelscarbides s.[8]

Nach der Konsolidierung des Carbidkartells (Geschäftsführung durch die „Geschäftsstelle vereinigter Carbidfabriken, G. m. b. H. in Nürnberg") hat die Entwicklung des europäischen Carbidmarktes naturgemäß eine ruhigere Bahn genommen. Der Carbidpreis konnte zu Beginn des Berichtsjahres erhöht werden, was bei den weniger Einsichtigen großes Mißfallen erregt hat. Man darf aber nicht übersehen, daß hierunter das Publikum nur wenig, hauptsächlich vielmehr die Zwischenhändler gelitten haben, dies übrigens nur für kurze Zeit (denn der höhere Preis des Kartells mußte nach Unterbietungen der Outsiders sehr bald wieder reduziert werden) und nicht unverdientermaßen; es unterliegt nämlich keinem Zweifel, daß die Beunruhigung der Konsumenten, soweit sie durch Äußerungen über Instabilität des Preises veranlaßt wurde, Ende 1901 und 1902 das ausschließliche traurige Verdienst derjenigen gewissenlosen Zwischenhändler war, welche dann Veranlassung gegeben haben, das Publikum immer mehr in direkten Kontakt mit den Fabrikanten zu bringen. Das Vertrauen der Konsumenten hat sich übrigens bald wieder eingefunden, welcher Umstand sich in einer wenn auch nur mäßig steigenden Verbrauchsziffer dokumentiert hat. Die Situation der Pro-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 134; Elektroch. Zeitschr. 8. 245; Electroch. Ind. 1. 22; Elektroch. Techn. **1902**. 5.

2) Willson-Patente: Electr. World. **1902**. II. 782; Carbidproduktion in Ontario: Engineering and Mining 1. 414. Argentinien: Elektroch. Technik **1903**. 6.

3) New York Electr. Rev. **1902**. I. 12. Über die russische Fabrik an den Imatra-Fällen s. Electr. World **40**. 373.

4) Lond. Electr. Rev. **1902**. I. 68.

5) Electr. World. **1902**. II. 458.

6) Chem. Ztg. **1902**. 793.

7) Electroch. and Metallurg. **1902**. 155.

8) Lond. Electr. Rev. **1902**. II. 631.

duzenten hat sich dagegen nur wenig gebessert, denn wenn auch keine neuen Fabriken in Betrieb kamen und nur wenige im Projekt standen (Brandenburg, Freiung, Sebenico, Vergrößerung von Terni), so konnten die Absatzziffern doch nicht entfernt bis zur Höhe der Produktionsfähigkeit gesteigert werden. Auch für die nächsten Jahre ist aus dem gleichen Grunde eine angemessene Rentabilität der Carbidwerke nicht zu erwarten.

Wie wenig stichhaltig die Gründe waren, welche die Syndikatsgegner gegen die neue Organisation ins Feld führten, beweist am besten der Mißerfolg, den die mehrfachen Gründungen von Gegenorganisationen unter dem Titel „Wirtschaftliche Vereinigung" boten, sowie die Tatsache, daß sich gerade die serieusen Mitglieder dieser Gruppen alsbald an das Syndikat anschlossen. Den Syndikatsgegnern ist es niemals zum Bewußtsein gekommen, daß die mit einer Preiserhöhung verknüpfte Preispolitik des Syndikates nicht der Ausfluß eines Machtbewußtseins, sondern die Konsequenz der ganz natürlichen Forderung war, diejenigen Mittel aufzubringen, die erforderlich waren, um wenigstens die Obligationszinsen der vereinigten Fabriken zu decken. Ohne diese vernünftige Preispolitik wäre der Ruin einer Anzahl von Fabriken und damit der Ruin des Carbidmarktes und seines Zwischenhandels unausbleiblich gewesen.

Jene Spekulation brachte es, wie wir schon erwähnten, immerhin zuwege, fremdes und zwar amerikanisches Carbid in erheblichen Posten auf den deutschen Markt zu werfen. Die augenblickliche Folge war ein Rückgang der Preise um 2,50 Mk. per 100 kg gegen Ende Februar 1902. Den Einfuhren amerikanischer Outsiderware folgten solche wenn auch kleineren Umfanges aus Norwegen, wo die Besitzer einer längere Zeit stillgelegenen Fabrik den Augenblick gekommen glaubten, die Annehmlichkeiten ohne die Verpflichtungen der Syndizierung übernehmen zu können. Diesen beiden schloß sich endlich eine aus dem Syndikat, wie es scheint, nicht zu Recht ausgetretene Firma an.

Unter den Umständen folgte eine Preisermäßigung der anderen. Der Konsumentenpreis in Berlin, im Januar 34 Mk., sank gegen das Ende 1902 auf 27,85 Mk. Am bedenklichsten erschien die im Herbst entstandene Unsicherheit über den Fortbestand des Syndikates. Die nicht syndizierte Spekulation rechnete auf einen baldigen Zusammenbruch und auf eine Deroute des Marktes. Ein Teil der hierdurch irregeführten Zwischenhändler schob die Eindeckung für den Winterbedarf hinaus, sah sich dann aber bei der plötzlich eintretenden Steigerung des Konsums zum Ankauf des vordem gemiedenen Syndikats-

carbides genötigt. Diese bedeutenden Entnahmen der Händler brachten es mit sich, daß das Syndikat nur mit wochenlangen Lieferfristen den Anforderungen zu entsprechen vermochte. So mußte es kommen, daß trotz der notorischen Fähigkeit zur Überproduktion, trotz des Vorhandenseins bedeutender Outsiderfabriken im Winter empfindlicher Carbidmangel herrschte. Indessen muß, um einer Legendenbildung vorzubeugen, festgestellt werden, daß die einzigen Notleidenden jene Händler, vielleicht auch die von ihnen versorgten Kunden waren; die Läger des Syndikates selbst blieben stets ausreichend belegt.

Wenn es noch eines Beweises bedarf, um festzustellen, daß das Syndikat die damalige Lage nicht zu selbstsüchtigen Zwecken auszunützen gedachte, so mag man sich erinnern, daß es trotz des an manchen Stellen hervorgetretenen Carbidmangels die Preise nicht erhöhte, sondern die vor der Wintersaison eingeführten Ermäßigungen beibehielt, so daß es jedem Konsumenten ermöglicht war, seinen Bedarf zu normalen Bedingungen zu decken. Die hie und da hervorgetretenen Überforderungen sind ausschließlich auf das Konto einiger Zwischenhändler zu setzen. Die weitere Entwicklung der Acetylenindustrie und des Carbidverbrauches haben aber alle diese ungünstigen Umstände nicht aufhalten können.

Im Auslande lagen die Verhältnisse ähnlich, für die betreffenden Fabriken jedoch viel günstiger. In Österreich, Schweden und Frankreich bildeten sich besondere Syndikate, die sich untereinander und mit der deutsch-schweizerischen Vereinigung über Absatzgebiete usw. verständigten. In allen diesen Ländern konnten wesentlich höhere Preise als in Deutschland gehalten werden. Trotzdem hat sich in ihnen die Acetylenindustrie in einer Weise entwickelt, die den anfänglichen Vorsprung Deutschlands weit hinter sich ließ. Allerdings besteht bei einigen der ausländischen Fabrikanten der Vorzug, sich durch zu Recht bestehende Patente gegen den Einbruch fremder Konkurrenz schützen, sich dadurch die Herrschaft über den Markt sichern und diejenige Stetigkeit der Preise herbeiführen zu können, welche für das Gedeihen der Acetylenindustie unerläßlich erscheint. Speziell das Abkommen mit den amerikanischen Fabriken brachte dem deutsch-schweizerischen Syndikat den Erfolg, daß Outsider-Einfuhren von dort aus nicht mehr zu befürchten waren.

B. Darstellung.

Den Wirkungsgrad elektrischer Öfen, z. B. der Carbidöfen, behandelt Richards.[1]

1) Transact. am. electroch. Soc. 2. 51.

In einem längeren Vortrag „elektrische Öfen"[1] behandelt Blount auch die Carbidöfen. Die Äußerungen des Verf. zeugen von viel gutem Willen; leider ist er mit völliger Unkenntnis des Gegenstandes gepaart. Blount gehört zu denjenigen, die, als Sachverständige mit der Begutachtung eines Projektes betraut, das größte Unglück anrichten würden. Die Geschichte des elektrischen Ofens ist nach ihm überaus kurz und einfach.[2] Dies wohl für den, der sie aus den Publikationen in wissenschaftlichen und technischen Werken herauslesen muß! Wer sich auch nur einmal mit der Konstruktion eines Ofens für den Großbetrieb beschäftigt hat, der merkt auf der Stelle, daß sie alle im besten Falle Anhaltspunkte geben, vielfach aber irreführend sind. Es hat jahrelanger angestrengter Arbeit geübter mechanischer und chemischer Technologen bedurft, um brauchbare Carbidöfen bauen zu können, und noch heute sind in fast allen Fabriken Umbauten an der Tagesordnung. Noch heute schwanken — abgesehen von einigen auf bestimmte Arbeitsmethoden eingeschossenen Sachverständigen — die Meinungen zwischen Abstich- und Blockcarbidofen. Noch heute ist eine genaue Bestimmung der Jahresausbeute pro Pferdekraft äußerst schwierig und die geringste Änderung im Material, den Ofendimensionen, Strom- und Spannungsverhältnissen mit enormen Schwankungen in der Ausbeute verknüpft. Vgl. Elektroch. Ind. I. 125. — Blount beschreibt den Carbidofen von Siemens, den King-Ofen, den der United-Alkali Co. in Widnes und einen eigener Erfindung[3], welcher den drei angeblichen Haupterfordernissen gerecht werden soll, denen ein Ofen zu entsprechen habe: Widerstandsfähigkeit, hohe Wärmekonzentration und bequemer Abstich. Dauerhaftigkeit und Einfachheit hätte Blount vor allen Dingen berücksichtigen müssen. — Ein Aufsatz in der Energia Electrica[4] über Carbidöfen enthält nur Bekanntes. Beachtenswert ist dagegen eine Abhandlung von Andström[5]; er beschreibt die Öfen der Soc. anon. de l'ind. électr.-chim., Maxim und Graham, Siemens, Siemens und Halske, Rathenau, Gin und Leleux, Schuckert. — Diesler erhielt auf sein bereits beschriebenes Verfahren[6] ein engl.

1) Vor der Manchester-Sektion der Inst. of electr. engineers. Lond. Electr. **48**. 869 u. 899.

2) Ebenda S. 871.

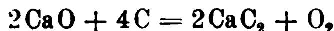
3) Ebenda S. 901.

4) Vgl. Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 655.

5) Acetylen in Wissensch. u. Ind. **1902**. 169, 181.

6) Jahrb. **8**. 459.

Patent.[1] — Gin[2], dessen konfuse Ansichten über technische Prozesse bei vielen seiner Publikationen sich unangenehm bemerkbar machen, behauptet, daß das Abbrennen der Elektroden im Carbidofen unmittelbar unter der Oberfläche der Schmelze auf das Auftreten freien Sauerstoffes nach der Formel:



$$2CaO + 4C = 2CaC_2 + O_2$$

zurückzuführen sei, und vergißt dabei, daß der Abbrand viel einfacher auf den Angriff der Elektrode durch überschüssigen geschmolzenen Kalk zurückzuführen ist (vgl. Moissan S. 463). — Grauer erhielt auf seinen Carbidofen[3] das D. R. P. Nr. 127833. — Maxim beschreibt[4] eine seiner früheren[5] sehr ähnliche Ofenkonstruktion. Die Wirkungsweise derselben beruht darauf, daß er in dem rasch rotierenden Ofen das fertige, geschmolzene, spezifisch schwere Carbid den Ofenbelag bilden läßt, während die leichteren Rohmaterialien den Ofenkern bilden. — Parkers Ofen nach am. Pat.[6] ist identisch mit dem in diesem Jahrbuch[7] beschriebenen. Über Roberts originellen Carbidofen vgl.[8] Über sein weniger originelles Verfahren zur Darstellung von Carbid unter Verwendung von Anthrazit statt Koks siehe.[9] Der Inhalt des Patentes wird nur verständlich, wenn man bedenkt, daß es bereits 1897 angemeldet wurde. — Das bereits im letzten Jahrbuch charakterisierte Verfahren von de Vulitch und d'Orlowski hat jetzt in verschiedenen Ländern die Sanktion erfahren, welche gewisse Patentämter dem tollsten Unsinn zu versagen nicht immer gewohnt sind.[10] — Über die elektrizitätslose Carbiderzeugung nach Emmerson und Ward siehe[11].

1) Nr. 930 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 262 mit Abbildung, aus der seine Arbeitsweise — unter Gasdruck stehender Widerstandsofen — ersichtlich ist.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 397.

3) Jahrb. 8. 457.

4) Am. Pat. Nr. 704649; Elektroch. Technik **1902**. 8; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1069; Elektroch. Ind. **1902**. 29.

5) Jahrb. 8. 460.

6) Nr. 706099.

7) 8. 461.

8) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 354; Am. Pat. Nr. 690319.

9) Elektroch. Ind. **1902**. 97; Am. Pat. Nr. 708921.

10) Jahrb. 8. 461; Am. Pat. Nr. 701650 (hier ist allein das Schmelzen von Kalk patentiert); vgl. Electr. World **1902**. I, 1057; D. R. P. Nr. 129226; vgl. Wagners Jahresber. **33**. 376. Eine vernünftige Imprägnierungsmethode (mit Naphtalin) empfehlen dagegen Woodall und Windham Engl. Pat. Nr. 524 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 245.

11) Engl. Pat. Nr. 4231 von 1901; ebenda 461. Ähnlich derselben Verf. früheres Patent, Zeitschr. f. Elektroch. 8. 355.

Vgl. im übrigen das zusammenfassende Referat in der Zeitschr. f. Elektroch. 8. 350. Auf eine wichtige Arbeit von Rothmund, welche die Vorgänge bei der Bildung von Calciumcarbid zum ersten Male einwandsfrei behandelt, müssen wir uns begnügen den Leser zu verweisen.[1] Denselben Gegenstand behandelt ein Vortrag von Borchers, der in bezug auf die zur Carbidbildung nötige Minimaltemperatur zu etwas anderen Zahlen als Rothmund kommt.[2]

Odernheimer[3] berichtete über die Probeentnahme von Calciumcarbid.

Über die elektrizitätslose Carbiderzeugung s. Acetylen in Wissensch. u. Ind. **1902**. 245.

C. Neue Verwendungsarten.

Campagne besprach die Resultate Kügelgens[4] betreffend die Metallgewinnung mittels Carbid. Zwischen ihm und Neumann hat über den Vorgang bei der Reduktion von Oxyden eine lebhafte Diskussion stattgefunden. Neumann[5] wies nach, daß dabei die Entstehung von CO_2 in der Hauptsache ein sekundärer Vorgang ist, während primär nur CO gebildet wird. Gegenüber Frölich wies er nach, daß das Carbidreduktionsverfahren zur Verarbeitung von Kupfererzen und von Mischerzen im Vergleich mit dem gewöhnlichen Hüttenprozesse technisch und ökonomisch unvollkommener ist. Während nun v. Kügelgen[6] Neumanns Beweisführung nicht für bindend erklärt und die Resultate Neumanns auf Versuchsfehler glaubt zurückführen zu können, hält letzterer seine Angaben auf Grund einwandsfreier vergleichender Versuche aufrecht.[7]

Blackmoore[8] erhitzt die zu reduzierende Verbindung, welche ein Metall und zwei oder mehr nicht metallische Elemente enthält, mit einem Metallcarbid, dessen Bestandteile sich mit den elektronegativen Bestandteilen der zu reduzierenden Verbindung zu vereinigen vermögen, so z. B. Aluminiumoxyfluorid mit einem Metallcarbid, dessen Elemente sich mit Sauerstoff und Fluor zu verbinden vermögen, also mit Calciumcarbid; dabei wird Aluminium frei, das sich mit event. vorhandenen Metallen legiert.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 348; Chem. Centralbl. **1902**. I, 1045.
2) Ebenda 349.
3) Chem. Ztg. **1902**. 703.
4) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 109; Jahrb. 8. 463.
5) Chem. Ztg. **1902**. 716; Zeitschr. f. Elektroch. 8. 772.
6) Chem. Ztg. **1902**. 984; Zeitschr. f. Elektroch. 8. 781.
7) Ebenda 939; Chem. Ztg. **1902**. 1108.
8) Vgl. Jahrb. 8. 464; Am. Pat. Nr. 699282; Chem. Ztg. **1902**. 484.

Wichtige Bemerkungen zu der bereits erwähnten Reduktion der Tonerde durch Carbid von Tucker und Moody[1] s. Lond. Electr. Rev. **1902**. I, 205. Es wird in diesem Artikel daran erinnert, daß im alten Cowles-Ofen sowohl wie von Moissan die Möglichkeit der Reduktion von Tonerde durch Kohle längst beobachtet und als von nichts anderem als genügend hoher Temperatur abhängig, erkannt war.

Moeser und Eidmann, deren Verfahren auf die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron übertragen wurde, erhitzen in einer sauerstofffreien Atmosphäre Alkalifluoride mit Calciumcarbid auf Rotglut, wobei die Alkalimetalle unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Flußspat abdestillieren.[2] In einer N- oder NH_3-Atmosphäre wird daneben Cyanid gebildet. Die Alkalifluoride können durch Alkali-Silicofluoride, Kryolith usw. vertreten sein; der Rückstand enthält dann Carborund oder Aluminiumcarbid.

Harris[3] hat sich die Darstellung von Äthyläther aus Acetylen nach folgendem Verfahren patentieren lassen: C_2H_2 wird in 65prozentiger Schwefelsäure bei 100° C. an einer Kathode zu C_2H_4 reduziert, welches sich mit Schwefelsäure zu Äthylsulfosäure vereinigt, die sich mit Wasser zu Alkohol bezw. mit letzterem zu Äther umsetzen läßt. Die Anode wird zur Vermeidung von Oxydationsvorgängen mit einem Diaphragma umkleidet. — Carbid ist billiger als zu 20 Mk. per 100 kg loco Verbrauchsstelle nicht zu haben. Auch dann, wenn sein Preis auf weniger als die Hälfte heruntergehen sollte, ist die Verarbeitung von Acetylen auf Alkoholpräparate völlig aussichtslos. Denn Spiritus wird jetzt von der Zentrale für Spiritusverwertung zu 15 Mk. franko jeder deutschen Bahnstation geliefert und Äther hat dementsprechend einen so niedrigen Preis, daß aus Acetylen gewonnener auch bei quantitativer Strom- und Materialausbeute niemals mit ihm konkurrieren könnte.

Ruß wird aus Acetylen nach Hubou in der schweizer Fabrik Lonza in einer sogen. Rußkanone fabriziert: man komprimiert Acetylen in Stahlrohren auf hohen Druck und leitet die Selbstzersetzung durch einen elektrischen Funken ein. Das so gewonnene Acetylenschwarz hat den hoch anzuschlagenden Vorzug, daß es absolut

---

1) Jahrb. 8. 465.

2) Am. Pat. Nr. 710493; Franz. Pat. Nr. 317536; Engl. Pat. Nr. 295 von 1902; D. R. P. Nr. 138368.

3) Am. Pat. Nr. 711565. Abbildung Elektroch. Ind. I. 132. Vgl. dagegen Townsend, Electr. World **40**. 705.

säurefrei ist. Es ist darum sehr gesucht und hoch bezahlt. Die Produktion ist naturgemäß eine kleine.[1]

Unter Vermeidung höheren Druckes und unter gleichzeitiger Gewinnung von Halogenwasserstoff stellt die Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert in Nürnberg Ruß nach folgenden Reaktionen dar:



$$2 C_2H_2 + CCl_4 = 5C + 4HCl \text{ oder } 2 CaC_2 + CCl_4 = 5C + CaCl_2.$$

Man erhitzt zu dem Zwecke Acetylen mit Tetrachlorkohlenstoff oder leitet letzteren über glühendes Carbid.[2]

Baschieri[3] untersuchte die Wirkung einiger Oxydationsmittel auf Acetylen; mit Permanganat in alkalischer oder saurer Lösung entstand Ameisen-, Oxal- und Kohlensäure, Chromsäure war unwirksam, rauchende Salpetersäure reagierte lebhaft, z. T. unter Bildung von Trinitromethan.

Jocitsch[4] fand in der Einwirkung von Acetylen auf metallorganische Verbindungen des Magnesiums und Zinks eine allgemeine Methode zur Darstellung von γ-Glycolen mit Acetylenbindung.

Burkard und Travers[5] untersuchten die Einwirkung von Acetylen auf Quecksilberacetate.

Jodoform gewann Le Comte[6] durch Einwirkung von Jod und Natronlauge auf den beim Einleiten von Acetylen in Sublimatlösung entstehenden Niederschlag oder auf Silber- oder Kupferacetylid.

Eine Anzahl Reaktionen des Carbides stellte Sandmann zusammen.[7]

Als insecticides Mittel wird Carbid neuerdings wieder mehrfach empfohlen.[8]

Billitzer[9] studierte die saure Natur des Acetylens sowie die Vorgänge bei der Elektrolyse des Silber- und Kupfersalzes.

---

1) Sie ermöglicht immerhin eine günstige Ausnützung eines Teiles der beim „Putzen" der Carbidblöcke abfallenden Krusten, deren Wiedereinschmelzen mit gewissen Unbequemlichkeiten verbunden ist. Vgl. Lond. Electr. Rev. **1902**. II, 992; Österr. Zeitschr. f. Elektroch. **1902**. 101. Vgl. Irwine, Anwendung der Elektrizität bei der Fabrikation von Kienruß; Chem. Ztg. Rep. **1902**. 80.

2) D. R. P. Nr. 132836.

3) Chem. Ztg. Rep. **1902**. 66.

4) Chem. Ztg. **1902**. 356.

5) Ebenda 247.

6) Ebenda Rep. 278.

7) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 404.

8) Lond. Electr. Rev. **1902**. I, 780; Vogel, Acetylen in Wissensch. u. Ind. **1902**. 36.

9) Monatsh. f. Chem. **1902**. 489 u. 502.

Hoppelt[1] und Keÿzer[2] ließen sich carbidhaltige Bogenlampenelektroden patentieren. — Voelker, Siemens u. Halske u. a. erhielten eine große Zahl von Patenten auf Glühlampenfäden aus Carbiden, z. B. aus Titancarbid. Hierüber geben die elektrotechnischen Zeitschriften Auskunft.

D. Stickstoffverbindungen aus Carbiden.

Daß Stickstoff bei Rotglut unter Bildung von Cyanamidcalcium von Carbid aufgenommen wird, hat zuerst Frank beobachtet.[3] An der praktischen Verwertung dieser Erfindung, welche einerseits die Gewinnung von Dünger (Ammonsulfat- und Salpeterersatz), andererseits die von Cyankalium ermöglicht, hat zuerst die Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M., später unter Führung der Deutschen Bank die der Siemens und Halske A.-G. nahestehende Cyanid-Gesellschaft in Berlin mitgewirkt. Bisher ist es nur zu Versuchen in größerem Maßstabe gekommen. Es ließ sich nicht feststellen, ob diese die völlige Ungiftigkeit des auf Cyanamid verarbeiteten Carbides ermöglicht haben, welche Bedingung für seine Einführung als Dünger ist. Ebenso ist nichts darüber bekannt, ob nicht durch Ammoniakbildung beim Verweilen des Salzes in warmer und feuchter Atmosphäre ein Teil des absorbierten Stickstoffes verloren geht. Die Fabrikation ist einfach: fein gepulvertes Carbid wird in eisernen Rohren auf Rotglut erhitzt und möglichst reiner Stickstoff übergeleitet; er wird stürmisch absorbiert. Die Menge des fixierten Stickstoffes hängt ab von der Art der Verteilung, der mehr oder minder großen Reinheit des Carbides und von der Temperatur. Sauerstoffgehalt des Stickstoffes führt Materialverluste durch Bildung von Calciumkarbonat usw. herbei. Gewisse Zusätze zum Carbid erleichtern den Absorptionsvorgang, manche erhöhen die Absorption um das Doppelte gegenüber der mit der Anwendung des reinen Carbides verbundenen. Über die Berechtigung zur Anwendung solcher Zusätze ist zwischen der Gruppe der Cyanid-Gesellschaft und einer anderen ein Streit ausgebrochen, von dessen Ausgang es abhängen wird, ob die Verwertung des Carbides als Stickstoffträger ein Monopol werden wird oder nicht.

Sehr zweifelhaft ist, ob bei den überaus niedrigen Kaliumcyanidpreisen eine Konkurrenz des (durch Schmelzen der Cyanamid-

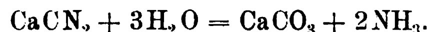
1) Engl. Pat. Nr. 26487 von 1901; Electr. World **1902**. I, 1017.

2) D. R. P. Nr. 132967, 133220, 137809, 138407.

3) Literatur s. Zeitschr. f. angew. Chem., Jahrgang **1903**.

salze mit Chloralkali usw. erhältlichen) Cyankaliums aus Cyanamid eintreten kann. Die Preise verfolgen noch immer eine abwärts gerichtete Tendenz und das Ende ist vorläufig nicht abzusehen. Der Konsum an Cyankalium ist in stetem Steigen begriffen, sowohl durch die sich immer mehr einführende Cyan-Goldlaugerei, als auch auf dem Gebiete der organischen Farbenindustrie.[1] Auch die Zahl der geeigneten Fabrikationsverfahren nimmt ständig zu.[2]

Die Cyanid-Gesellschaft erhielt ein englisches Patent[3], in welchem das Auslaugen der (wie oben beschrieben) gewonnenen Cyanamide und Carbodiimide, und ein weiteres[4], in welchem das Mischen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure usw. erwähnt wird. — Als Ersatz für Cyannatrium wird das nach Erlwein und Frank durch Erhitzen von Calciumcyanamid und Kohlenstoff mit Kochsalz erhältliche cyannatriumhaltige Rohgemisch empfohlen (das Cyanamid-Kohlenstoffgemenge stammt aus der Stickstoffabsorption![5]). — Zur Gewinnung von Ammoniak unterwirft Frank[6] Cyanamidsalze bei höherer Temperatur der Einwirkung von Wasser event. unter Druck:



$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

Bei Gegenwart von CO_2 im Wasserdampf entsteht Ammoniumkarbonat oder Carbamid.

E. Baryumcarbid.[7]

Limb erhielt auf die bereits beschriebene Erfindung, Darstellung von Baryumcarbid und metallischem Mangan aus Psilomelanen (Baryummanganiten), das D. R. P.[8]

1) Chem. Ztg. **1902**. 700; s. auch ebenda **1902**. 154: Handelsnachrichten über die Gold- und Silber-Scheideanstalt. Man beachte auch deren D. R. P. Nr. 124977.

2) Ein interessanter Artikel über dieses Gebiet im Engen. and Min. **1902**. I. 728; vgl. z. B. die D. R. P. Nr. 126442, 128360 und 129863 der Staßfurter chem. Fabrik vorm. Forster und Grüneberg. Ferner Roeßler, Am. Pat. Nr. 708079 und 711710, sowie Engl. Pat. Nr. 3328/9 von 1901 der Deutsch. Gold- u. Silber-Scheideanstalt; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 275, 345; ferner derselben D. R. P. Nr. 126241; Röder und Grünwald, D. R. P. Nr. 132999 und 134102; British Cyanides Comp. Ltd., D. R. P. Nr. 132294; Hoyermann, Chem. Ztg. **1902**. 70.

3) Nr. 15976 von 1902; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1338, identisch mit franz. Pat. Nr. 319897.

4) Nr. 17507 von 1902; ebenda 1462.

5) Am. Pat. Nr. 708333.

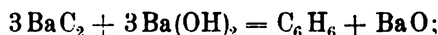
6) D. R. P. Nr. 134289; vgl. Elektroch. Ind. I. 17, Cyanid- und Ammoniakgewinnung aus Baryumcarbid bezw. Baryumcyanamid der Ampère electrochemical Co.; s. auch Am. Electr. Rev. **1902**. I, 336.

7) Vgl. S. 463.

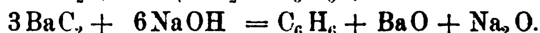
8) Nr. 130664; vgl. Jahrb. S. 468; Lond. Electr. Rev. **1902**. 356.

Durch Schmelzen von 2 Teilen Schwerspat mit 1 Teil Kohle in einem elektrischen Ofen mit 250—300 Amp. × 100 Volt erhielt Martino Baryumsulfocarbid[1](?). Mit angesäuertem Wasser entwickelt es H_2S. Es läßt sich infolgedessen bequem zum Fällen von Metallsalzlösungen benutzen.

Bradley und Jacobs[2] gewinnen Benzol, Naphtalin und Anthracen aus Carbiden, insbesondere aus BaC_2, z. B. nach folgenden Reaktionen:



$$3BaC_2 + 3Ba(OH)_2 = C_6H_6 + BaO;$$



$$3BaC_2 + 6NaOH = C_6H_6 + BaO + Na_2O.$$

Der Verlauf der Reaktion wird sehr durch die eingehaltene Temperatur beeinflußt. Bei niederer Temperatur (600°) entsteht wenig Naphtalin und Anthracen, dagegen viel Benzol. Umgekehrt ist der Verlauf bei 1200°. Über Baryumcarbid referierte Garelli.[3]

F. Siliciumcarbid.

Die Anlage der Carborundum Company am Niagara wurde von W. Richards in einer mit instruktiven Abbildungen ausgestatteten Abhandlung beschrieben.[4] Es sind zurzeit 2 Gruppen à 5 Öfen in Verwendung, von denen je 4 abkühlen oder frisch zusammengestellt werden, während einer betrieben wird. Der letztere konsumiert bei 100—250 Volt (Wechselstrom) 1000 Pferdestärken (2000 bis 3000 Amp.) und arbeitet anfänglich mit hoher Spannung und entsprechend niedriger Stromstärke. Eine Beschickung besteht aus 3,5 tons Kohle mit 6 tons Quarz und 1,5 tons Salz. Sie wird um einen, den Strom leitenden Kohlekern gehäuft und ergibt in 36 Stunden 3—4 tons Carborundum in Kristallen als Kern, darüber etwas „amorphes", zu oberst bleibt etwas unveränderte Ausgangsmischung. In der Nähe des Kernes, da wo die Hitze am intensivsten ist, dissoziiert das Carborundum, Si verflüchtigt sich und zurückbleiben Graphitkristalle in Pseudomorphose nach Carborund — ein schöner Beweis für die Richtigkeit der Ansicht Achesons von der Entstehungsweise des Graphits. Das verdampfende Silicium wird zum Teil da, wo es mit Kohlenoxyddämpfen zusammentrifft (unter Kohlenstoffabscheidung) zu

1) Engl. Pat. Nr. 12500 von 1901.

2) Genaueres in: Acetylen in Wissensch. u. Ind. **1902**. 84.

3) Chem. Ztg. **1902**. 925.

4) Elektroch. Ind. I, 50; vgl. Krull, Elektroch. Zeitschr. **8**. 245 u. Pietruski, Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 830; Kershaw, Lond. Electrician **48**. 463; Hutton und Petavel, ebenda **50**. 349. Über die bevorstehende Vergrößerung der Anlage s. ebenda 41. Über die Produktion 1901 s. Electr. World **1902**. II. 149, 388.

sehr fein verteilter Kieselsäure oxydiert(?), zum Teil als solches kondensiert. Neuerdings werden Öfen für einen Konsum von 3000 PS gebaut und damit die Produktionsfähigkeit des Werkes auf 1800 tons pro Jahr gesteigert. Die Stromleitung erfolgt ausschließlich durch den Kohlekern. 25 % der Energie dienen zur Erhitzung des Gemisches auf die Reaktionstemperatur, 50 % zur Unterhaltung der Reaktion, die restlichen 25 gehen durch Strahlung verloren.[1] Die Selbstkosten stellen sich auf 40 Pfg. pro Kilo; darin sind die Kosten enthalten, welche durch die nachträgliche Reinigung des Produktes mit Schwefelsäure entstehen. Bei einem Verkaufspreis von 70 Pfg. pro Kilo und einer Jahresproduktion von 1200 tons bleibt der Gesellschaft ein Nutzen von etwa 400000 Mk. Einen Teil verarbeitet sie selbst auf Schleifräder usw. Carborundumpulver wird in 20 verschiedenen Feinheitsgraden (etwa wie Schmirgel) geliefert. Ein Teil wird auch zur Stahlfabrikation verwandt, da es sich mit seinem hohen Gehalte an Si (70 %) neben 30 % C hierzu gut eignen soll. — Ref. muß hierzu seinen Zweifel äußern. Beim Ferrosilicium und Silicium machen die Stahlwerke einen überaus viel geringeren Kohlenstoffgehalt (1—3 %) zur Bedingung.

Mühlhäuser[2] konstatiert seinen Anteil an der Entwickung des Carborundum-Unternehmens und schreibt die Entdeckung des Körpers den Brüdern Cowles für das Jahr 1884 zu; Acheson habe lediglich die technische Seite der Sache verbessert.

Dorsemagen erhielt auf seine in diesem Jahrbuch[3] bereits beschriebene Erfindung das englische Patent.[4]

Tone und die Carborundum Comp.[5] verarbeiten das sog. „amorphe" (s. w. o.) Carborundum auf folgende Weise: Sie mischen es mit etwas unverändertem Ausgangsmaterial, pressen es in die gewünschte Form (Ziegel) und erhitzen es elektrisch, bis es durchweg in kristallisiertes Carborundum verwandelt ist, das infolge seiner großen Porosität sich besonders gut für feuerfeste Auskleidungen aller Art eignet. Überhaupt empfiehlt es sich, falls besonders poröse Gegenstände herzustellen sind, die Rohmaterialien gleich von Anfang an in die passenden Formen zu bringen; aus fertigem Carborund

---

1) Vgl. Richards, Wirkungsgrad des elektrischen Ofens. Trans. am. electr. soc. 2. 51.

2) Chem. Ztg. **1902**. 807; vgl. ebenda 641 und Electr. World **1902**. II, 782.

3) S. 470.

4) Nr. 16122 von 1901; vgl. hierzu die wichtigen Bemerkungen in Electr. World **1902**. II, 1043.

5) Am. Pat. Nr. 709808; Elektroch. Ind. I, 97.

gepreßte sind stets spezifisch schwerer und dichter. Auf gleiche Weise wollen die Erfinder Ziegel aus Borcarbid darstellen. Im Bedarfsfalle setzt man dem Rohmaterial etwas Wasserglas, Leimlösung usw. zu.[1]

Eine Notiz in Lond. Electr. Rev.[2] über Carborundum-Schutzschichten auf Ofenauskleidungen bezieht sich wohl auf das von Engels[3] empfohlene Verfahren.

Goetzl[4] beschäftigte sich mit der Analyse von Carborundum.

G. Diverse Carbide und Boride.

Macé[5] taucht mit seiner grausamen Erfindung noch einmal auf. Er will der Verstopfung der Acetylenbrenner (Rußabscheidung) durch Verwendung eines mittels $Mn\,O_2$-Zusatzes bereiteten Carbides begegnen, das sich nach der Gleichung:

$$CaC_2 + Mn_3C + 8H_2O = C_2H_2 + CH_4 + H_2 + Ca(OH)_2 + 3Mn(OH)_2$$

zersetzen soll. — Braune und Lewes unterwarfen die gemischten Mangan-Calciumcarbide einer sehr genauen Untersuchung. Wir müssen den Leser auf den Originalartikel verweisen (Journ. soc. chem. ind. **1902**. 755).

Sterba fand, daß das Ceriumcarbid CeC_2[6] durch Wasser unter Bildung von gasförmigen, flüssigen (gesättigten und ungesättigten) und festen Kohlenwasserstoffen zersetzt wird; es existiert jedoch nur das eine Carbid. Er fand ferner ein Oxycarbid von der Zusammensetzung $CeC_2 \cdot 2\,CeO_2$, rotbraune Tafeln, $D = 4{,}8$, welches beim Erhitzen von Ceroxyd mit einer zur Reduktion ungenügenden Menge Kohle entstand. Beim Eintragen in Eiswasser wird das vorhandene Cercarbid zersetzt, der Graphit und das Cerhydroxyd durch Schlämmen entfernt und das zurückbleibende Oxycarbid getrocknet. Es ist luft- und ziemlich wasserbeständig und wird durch Säuren sofort unter Bildung von nur ungesättigten Kohlenwasserstoffen zersetzt. Die Halogene, S und H_2S reagieren erst bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen im elektrischen Ofen entsteht CeC_2.

---

1) Vgl. Jahrb. 8. 470.

2) **1902**. II, 967.

3) Jahrb. 8. 470. Derselbe fabriziert nach einem engl. Pat. Nr. 14567 von 1901 Tiegel, Retorten usw. von großer Feuerfestigkeit aus einer Mischung von Carborund mit Ton usw., die dann gebrannt wird. Insbesondere für Zinkmuffeln soll dieses Material sich eignen.

4) Chem. Ztg. **1902**. 967.

5) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 597. Electrochem. u. Metallurg. **1902**. 43. Jahrb. 8. 461.

6) Moissan, Jahrb. 3. 256; Chem. Centralbl. **1902**. II, 1347.

Weiß erhielt beim elektrischen Erhitzen von Gemengen der seltenen Erden (z. B. aus verbrauchten Glühstrümpfen) mit Kohle ein metallisch glänzendes Gemenge der Carbide der Erdmetalle. Die Lösung desselben in Säuren war frei von Phosphorsäure.[1]

Wedekind versuchte Zirkonoxyd mit Bor im elektrischen Ofen zu reduzieren. Es entstand eine grauschwarze Schmelze von metallischem Aussehen, die als kohlehaltiges Borid des Zirkoniums oder als Zirkoniumborosilicid aufgefaßt werden kann. Aus Zirkonoxyd und überschüssigem Silicium entstand das wohlcharakterisierte Zirkoniumsilicid, welches eine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen chemische Eingriffe zeigt und bei längerem Erhitzen im elektrischen Ofen in dunklen Kristallen sublimiert.[2]

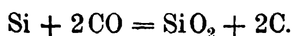
Über ein neues Eisencarbid berichteten Campbell und Kennedy.[3]

Silicium und Silicide.

Herr Fittica macht Schule. Den Schwefel hat Th. Groß[4] bereits vor mehreren Jahren in seine Bestandteile zerlegt. Jetzt[5] hat er auch „elektrolytische und chemische Versuche über Silicium unternommen", welches er ebenfalls für chemisch zerlegbar hält. Seine Untersuchungsmethode ist originell und läßt sich in der gebräuchlichen chemischen Umgangssprache nicht wiedergeben. Wir müssen uns hier damit begnügen, nur das wichtigste Resultat anzuführen: Bei der Elektrolyse von Kaliwasserglas in einem Silbertiegelchen mit 40 Amp. und 110 Volt schmolz der Tiegel. — Wahrscheinlich hat Groß zu diesem Versuche zu wenig Energie verwendet. In Zukunft wird er gut tun, sich an die alte strategische Regel zu halten: Werft Massen auf einen Punkt! — Aus einer Mischung von Graphit (55 T.) und Quarz (150 T.) hat Acheson[6] bei einem Energieaufwand von ca. 2000 Watt Kügelchen von reinem Silicium erhalten, wobei das Erzeugungsgemisch als Widerstand diente. Acheson betont, daß der Versuch mit amorpher Kohle nicht gelinge; es sei unbedingt nötig, eine gut leitende und aufs feinste verteilte Kohle zu verwenden, als welche ausschließlich Graphit verwendbar sei; auf gleiche Weise wird auch Ferrosilicium dargestellt.

1) D. R. P. Nr. 129416.
2) Ber. **35**. 5929.
3) Chem. Ztg. **1902**. 889.
4) Elektroch. Zeitschr. **4**.
5) Ebenda **9**. 99.
6) Am. Pat. Nr. 693482. Ausführliche Beschreibung in New York Electr. Rev. **1902**. I, 632.

Die Darstellung von Ferrosilicium bis zu sehr hohen Siliciumgehalten (90 % und mehr) im elektrischen Ofen wird von verschiedenen Firmen in Frankreich, der Schweiz und Österreichs in allergrößtem Maßstabe betrieben. Seine Verwendung in der Bessemerei und auch im einfachen Gießereibetriebe (in welchem des Schmelzpunktes halber naturgemäß nur schwachprozentige Ware benutzt wird) nimmt rasch zu; leider ist zu befürchten, daß auch hier, wie auf dem Carbidmarkte, die Produktion den Konsum überflügeln wird. In der Tat waren schon Ende 1902 die Preise für Ferrosilicium mittleren Siliciumgehaltes auf ein Niveau gesunken, welches den Produzenten nur mehr einen sehr bescheidenen Nutzen ließ. Über die Wirkungen des Siliciums im Eisenbade hat eine umfangreiche Arbeit von F. Fischer[1] neue Aufklärung gebracht, auf welche Referent verweisen muß. Als wesentlich ergab sich, daß Silicium (und Mangan) den im Eisen enthaltenen Kohlenstoff nicht etwa vor der Verbrennung schützen, sondern die Verbrennungsprodukte des Kohlenstoffes reduzieren und die Zurückführung desselben in das Eisen veranlassen. Die Richtigkeit dieser Ansicht erwiesen Versuche von E. Krüger[2]: Silicium erfuhr beim Erhitzen in Kohlenoxyd auf Weißglut eine Gewichtszunahme nach:



$$Si + 2CO = SiO_2 + 2C.$$

Über den Einfluß des Siliciums beim Glühfrischen s. Ledebur[3]; ein Siliciumgehalt begünstigt dabei die rasche Entkohlung. — Lebeau[4] konnte Eisen mit Silicium zementieren. Schon bei 950°, also weit unter den Schmelzpunkten, vereinigte sich ein inniges Gemisch von fein verteiltem Fe und Si. — Über den günstigen Einfluß des Siliciumgehaltes im Roheisen beim Bessemerbetriebe ohne Schrottzusatz s.[5]

Hutton und Petavel[6] betonen den günstigen Einfluß des Siliciums auf Gußstahl und Gußeisen. Dasselbe bestätigt Tone[7]; dieser gibt zu ersterem $^1/_4$, zu letzterem $^1/_2$ % Silicium hinzu. Kurz, eine große Reihe von Beobachtern gibt an, daß die Qualität ver-

1) Wagners Jahresber. **1902**. I, 145.

2) Ebenda 151.

3) Ebenda 165. Derselbe stellte fest, daß und aus welchen Gründen siliciumreiches Eisen calcium- und magnesiumhaltig gefunden werden kann. Chem. Ztg. Rep. **1902**. 207.

4) Ebenda 166.

5) Stahl u. Eisen **1902**. 1081; Chem. Ztg. Rep. **1902**. 304.

6) Lond. Electrician **50**. 349.

7) Am. Pat. Nr. 708941.

schiedener Eisensorten durch Zusatz von Silicium auf das günstigste beeinflußt werde. Viele Gießereibesitzer, insbesondere die Fabrikanten feinen Maschinengusses, welche einmal die enorme Verbesserung ihres Gusses hinsichtlich Dichte und Zähigkeit durch Siliciumzusatz beobachtet haben, sind so überzeugte Anhänger des Ferrosiliciums geworden, daß sie kein Kilo mehr ohne Beigabe desselben vergießen. Auf diesem Gebiete wird sich denn auch in einer nahen Zukunft sehr wahrscheinlich ein enormes Absatzgebiet für Silicium eröffnen.

Lebeau[1] hat seine Untersuchungen über die verschiedenen Eisensilicide fortgesetzt.[2] $SiFe_2$ hat $D = 6{,}85$, Härte = 6, FP unter 1200°; es ist relativ beständig und löst sich in vielen Metallen unverändert auf. — SiFe wird durch Salzsäure langsam gelöst, ebenso von Königswasser und leicht von schmelzenden Alkalien usw. angegriffen. Durch geschmolzene Metalle wird er zu $SiFe_2$ und freies Si zersetzt. — Si_2Fe in reinem Zustande durch Einwirkung von Kupfersilicid auf Eisen nicht darstellbar, läßt sich beim elektrischen Erhitzen von 25 Teilen Fe mit 12,5 Teilen Si gewinnen. Das Produkt wird gepulvert, mit verdünnter Natronlauge und Säuren gewaschen und Carborundum durch Methylenjodid entfernt. $FeSi_2$ bildet kleine, stark glänzende, dunkelgraue Kristalle. Härte 4—5, $D = 5{,}4$. Die Haloide zerstören das Silicid, zum Teil unter Feuererscheinung. Bei 1200° oxydiert Sauerstoff nur oberflächlich. HCl, HNO_3, Königswasser, H_2SO_4 wirken nicht ein, ebenso Natronlauge in der Kälte, die dagegen in der Wärme rasch löst; ähnlich verhält sich HF. Schmelzendes Kali reagiert heftig. Ferrosilicium mit weniger als 20% Si enthält hauptsächlich SiFe mit 20—33% $SiFe_2$ und SiFe, mit mehr SiFe und Si_2Fe, mit mehr als 50% reines Si_2Fe mit überschüssigem Si.

Gin erhielt das am. Pat.[3] auf sein im Jahrb. 8. 472 bereits erwähnte, praktisch keinen Erfolg versprechende Verfahren zur Aufarbeitung von Eisenschlacken.

Hochprozentiges Ferrosilicium und andere Metalllegierungen erzeugt Keller[4] durch Einlaufenlassen von niedrigprozentigem in ein elektrisch erhitztes Gemisch von Quarz und Kohle. Ferro-Chrom

1) Vgl. Jahrb. 8. 471.

2) Chem. Centralbl. **1902**. I, 1267.

3) Nr. 712925; Chem. Ztg. **1902**. 27, 1133. Ausführlich beschrieben in Elektroch. Ind. I. 131.

4) Engl. Pat. Nr. 24235 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 410.

und -Wolfram kann auf analoge Weise an Chrom und Wolfram angereichert werden.

Für Calciumsilicid[1] haben Moissan und Dilthey im Zusammenschmelzen von Kalk mit Silicium eine neue Art der Darstellung gegeben.[2] 35 g CaO werden mit 35 g Si in einer Graphitröhre mit 600 Amp. × 60 Volt erhitzt. Nach einer Minute erfolgt Reaktion, worauf zur Vermeidung von Carborundumbildung die Röhre sofort aus dem Ofen entfernt werden muß. Das Produkt enthält neben $CaSi_2$ etwas Si, CaC_2 und ein Calciumsilicat: ($2CaO + 5Si = 2CaSi_2 + SiO_2$). Härte wie Quarz, verbrennt in F zu CaF_2 und SiF_4, ebenso in Cl, Br, J. In reinem O verbrennt es auch bei Rotglut nur schwer. Mit überschüssiger Kohle entsteht CaC_2 und Carborund. Geschmolzenes Kupfer löst nur Spuren, Al löst es dagegen leicht. Dabei zersetzt es sich jedoch unter Bildung eines Aluminiumsilicides, welches mit HCl einen an der Luft selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff liefert. Eisen bildet analog Eisensilicid und Carborund. Mit Wasser entsteht langsam H, HNO_3 wirkt träge, desgleichen konz. $2SO_4$ unter Entwicklung eines im Überschuß der Säure sich lösenden Gases. HF wirkt unter Feuererscheinung. HCl-Gas zersetzt bei Rotglut, konzentrierte HCl bildet H, Siliciumwasserstoff und Wöhlersches Silicon, verdünnte gibt nur H und Silicon, niemals entsteht Silicoacetylen[3]; Alkalien, NH_3 Barytwasser usw. zersetzen $CaSi_2$ leicht.

Ob die Hoffnungen, welche an Calciumsilicid als Ersatzmittel für Ferrosilicium geknüpft werden, in Erfüllung gehen können, wird erst die Zukunft lehren. Bei gleichen Gewichten bindet $CaSi_2$ weniger Sauerstoff als Silicium; das wäre von unerheblicher Bedeutung, wenn es nur kohlenstofffrei gewonnen werden kann und wenn Ledeburs Beobachtung über die Entstehung calciumhaltigen Eisens[4] nicht etwa auf einen nachteiligen Einfluß des Calciums hinweist. — Über die Wirkung des Calciumsilicides bei der Stahlfabrikation s. Jacobs.[5] Derselbe behauptet, daß Baryumsilicid in der Indigo-Küpe benutzt worden sei.[6] Genaueres über diese bereits früher[6]

1) Vgl. Jahrb. 8. 473.

2) Ber. **35**. 1106; ebenda Literatur, Chem. Centralbl. **1902**. I, 798.

3) Moissan und Smiles untersuchten gleichzeitig Siliciumwasserstoffe, u. a. Si_2H_6, den sie durch Induktionsfunken in H und amorphes, höchst fein verteiltes Si zerlegen konnten. Chem. Ztg. **1902**. 278, 655; Chem. Centralbl. **1902**. II. 334.

4) Chem. Ztg. Rep. **1902**. 207. Vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 750.

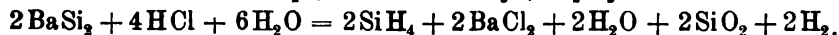
5) Electrochemist a. Metallurg. II, 103, sowie 3). Hiernach hätten Versuche in Newark die Brauchbarkeit der Silicide für die Stahlfabrikation erwiesen. Ausführliches s. ferner in Am. Electr. Rev. **40**. 360.

6) Jahrb. 8. 473, s. auch Elektroch. Ind. I. 18, woselbst die Silicide zur H-Entwicklung für Luftschiffahrtszwecke empfohlen werden.

beschriebenen Silicide s. bei Tucker und Moody[1]: Gegen Säuren sei das Verhalten verschieden:



$$CaSi_2 + 2HCl = CaCl_2 + Si_2H_2$$



$$2BaSi_2 + 4HCl + 6H_2O = 2SiH_4 + 2BaCl_2 + 2H_2O + 2SiO_2 + 2H_2.$$

Verf. hofften, daß das aus einem Gemisch von $BaSi_2$ und BaC_2 mit Wasser sich entwickelnde H_2 und C_2H_2 sich addieren würde. Aus $BaCO_3$, SiO_2 und Kohle erhielten sie im elektrischen Ofen in der Tat eine Schmelze, die mit Wasser ein Gas ergab, welches bis 15 % Äthylen enthielt. Ähnliche Resultate erhielten sie mit Calcium und Strontium. — Über das bereits bei schwachem Erhitzen von Li mit Si entstehende Lithiumsilicid Si_2Li_6 s. Moissan.[2]

Cersilicid $CeSi_2$ erhielt Sterba[3] durch Erhitzen von 172 Teilen Ceroxyd mit 85 g Silicium bei 600 Amp. × 100 Volt, Extraktion der zerkleinerten Schmelze mit Kalilauge und Schlämmen. Stahlgraue, spröde Kristalle, $D = 5{,}67$. F reagiert bereits in der Kälte, die Halogene O, HCl, S und Se bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen mit Mg-Pulver in einer H-Atmosphäre entsteht ein Magnesiumsilicid, das mit HCl selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff liefert. Mineralsäuren zersetzen unter H-Entwicklung, H_2S bildet Sulfid. Wasser zersetzt nur langsam, Wasserdampf erst bei Rotglut. Wässerige Alkalien sind fast wirkungslos, schmelzende reagieren unter Feuererscheinung. NH_3-Gas reagiert bei Rotglut. Im elektrischen Ofen schmilzt das Silicid und erstarrt dann zu einer silberähnlichen, kristallinischen Masse.

Lebeau hat nach der Analogie der bereits untersuchten Kobaltsilicide $SiCo_2$ und $SiCo$ mit den Eisensiliciden[4] das dritte dem $FeSi_2$ entsprechende $CoSi_2$ erwartet und gefunden.[5] Es entsteht ähnlich wie CoSi aus Kupfersilicid oder aus Kobalt und einem Überschuß von Si bei 900 Amp. × 50 Volt. Die Schmelze wird mit HNO_3, NaOH und HCl ausgezogen. Es hinterbleiben kleine, bläulich reflektierende Kristalle. $D = 5{,}3$; Härte zwischen 4 und 5. Den Reagentien gegenüber zeigt $CoSi_2$ ein ähnliches Verhalten wie $FeSi_2$.

Zehnprozentiges Kupfersilicium wird nach wie vor im elektrischen Ofen dargestellt.[6]

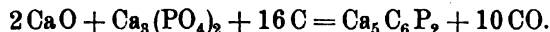
1) Zeitschr. f. Electroch. 8. 48.
2) Chem. Centralbl. **1902**. II, 12.
3) Ebenda 562.
4) Jahrb. 8. 473.
5) Chem. Centralbl. **1902**. II, 1032.
6) Krull, Elektroch. Zeitschr. 8. 246.

Vanadiumsilicide erhielten Moissan und Holt durch Erhitzen von V_2O_5 mit Si im elektrischen Ofen bei zweiminutlichem Behandeln von V_2O_5 mit der fünffachen Menge Si mit 1000 Amp. × 50 Volt oder nach dem Thermitverfahren aus V_2O_5, Mg und Si. Nach Extraktion mit KOH und HNO_3 oder H_2SO_4 hinterbleibt $V \cdot Si_2$, metallische Prismen, $D = 4{,}42$, im elektrischen Ofen flüchtig, sehr hart, beständig gegen KOH, HCl, HNO_3, H_2SO_4, Königswasser usw., wird von HF sofort angegriffen. Die Halogene wirken beim Erhitzen. NH_3-Gas wirkt bei 1000° nur oberflächlich. — Mit einem Überschusse von Vd entsteht das Silicid V_2Si. Bequemer gelingt die Darstellung 1) aus 120 g V_2O_3 und 14 g Si, 2) durch Einwirkung von Si auf Vanadiumcarbid, 3) durch Einwirkung von Vd auf Kupfersilicid. Es ist schwerer schmelzbar als VSi_2.[1]

Über Calciumborid s. Moissan unter Kalk.

Über Wedekinds Zirkoniumsilicid s. S. 493.

Ein Calciumcarbophosphid beschrieben Bradley, Read und Jacobs.[2] Sie erhielten es nach:



$$2\,CaO + Ca_3(PO_4)_2 + 16\,C = Ca_5C_6P_2 + 10\,CO.$$

Es zerfällt mit Wasser in C_2H_2, PH_3 und P_2H_4, ist also wohl ein Gemisch von Calciumcarbid und -phosphid. Die Gegenwart des selbstentzündlichen P_2H_4 veranlaßt beim Zusammenbringen mit Wasser stets die Entzündung der gesamten Gasmenge. Der neue Körper soll sich deshalb im Seekriege zur Füllung von Geschossen eignen, welche durch die beim Einfallen in Wasser plötzlich entstehende Flamme dem Gegner Angst und Schrecken einjagen.

Kontaktchemie.

Es ist das Wesen eines Katalysators, eine an sich langsam verlaufende Reaktion durch seine Gegenwart (Kontakt) zu beschleunigen. Da einer der ersten Leitsätze der Technik das bekannte „Time is money“ ist, so ist es ersichtlich, welch ungeheure Bedeutung den katalytischen Erscheinungen für die chemische Großindustrie zukommt, und tatsächlich hat diese sich derselben schon lange vorher bedient, ehe sie unter dem Namen „Katalyse“ einer systematischen Erforschung unterzogen wurden. Erst verhältnismäßig spät, vor allem in diesem Jahre, mehren sich die Versuche, die Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und des Gleichgewichtes, die erst der Kontaktchemie eine rationelle Grundlage geben

---

1) Chem. Ztg. **1902**. 985.

2) Am. Pat. Nr. 716812. Elektroch. Ind. I. 189.

auch auf technische Prozesse anzuwenden. Das bekannteste und wichtigste Beispiel einer Reaktion, die durch die Gegenwart und den Kontakt mit einem indifferenten Körper zu einem praktisch verwertbaren Tempo beschleunigt wird, bietet die Schwefelsäurefabrikation, sowohl nach dem alten Bleikammer-, wie nach dem neuen Kontaktverfahren. Die oben angeführten Versuche erstrecken sich daher fast ausschließlich auf diese.

Über die Bedeutung der neueren Theorien für den Bleikammerprozeß, die zuerst von Th. Meyer[1] hervorgehoben wurde, hat sich eine lebhafte Diskussion zwischen diesem, Lunge, F. Riedel und E. Haagn entsponnen.[2] Da aber, wie dem Ref. scheint, der Wert der physikalisch-chemischen Gesetze für die Technik im allgemeinen durch dieselbe noch nicht völlig klargestellt ist, so mögen folgende Erörterungen dazu verhelfen.

Die Technik verlangt bei jeder Reaktion eine möglichst vollständige Umsetzung der wertvollen Reaktionsbestandteile in möglichst kurzer Zeit, sie stellt daher eine doppelte Aufgabe, die einerseits durch die Gesetze der chemischen Statik (Gleichgewichtslehre), andererseits die der chemischen Kinetik (Geschwindigkeitslehre) gelöst werden muß. Die Frage nach der maximalen Ausbeute, d. h. dem Gleichgewichtszustand, der möglichst weit nach der Seite des durch die Fabrikation zu gewinnenden Reaktionsbestandteiles liegt, wird in erster Linie beantwortet durch das Massenwirkungsgesetz, und zwar gilt dasselbe für alle wahren Gleichgewichtszustände, ohne Rücksicht darauf, ob die hierzu führenden Prozesse umkehrbar geleitet werden oder nicht. (Die von Riedel [l. c. S. 463] gegebene Formulierung $c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots < K$ für nicht umkehrbare Reaktionen beruht auf einem völligen Mißverständnis des zweiten Hauptsatzes.) Durch geeignete Wahl der Konzentrationen kann man daher die Ausbeute steigern. Der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht ist für jede Reaktion ein gleichsinniger, indem eine Erhöhung derselben die Ausbeute vermehrt bei endothermen, sie dagegen verringert bei exothermen Reaktionen. Die zweite Frage, nämlich nach der maximalen Geschwindigkeit, kann nur beantwortet werden durch die Gesetze der chemischen Kinetik, doch sind wir leider heute noch nicht imstande die Reaktionsgeschwindigkeit ganz allgemein theoretisch vorher berechnen zu können, da wir weder die Abhängigkeit derselben vom Gleichgewichtszustande, noch von der Temperatur, besonders in Gegenwart

1) Zeitschr. f. angew. Chem. **14**. 1245 (1901).

2) Ib. **15**. 145. 278, 462, 581, 583, 858, 1135.

eines Katalysators, exakt kennen. Wir wissen nur, daß sie im allgemeinen immer mit der Menge des Katalysators und der Temperatur zunimmt. Die Wirksamkeit des Katalysators selbst ist ebenfalls in nicht allgemein bekannter Weise von der Temperatur abhängig.

Der Einfluß der Temperatur auf die Rentabilität des Verfahrens wird daher bei allen exothermen Reaktionen sich aus zwei entgegengesetzten Wirkungen zusammensetzen. Das Temperaturoptimum liegt dort, wo einerseits die Ausbeute noch eine möglichst vollständige ist, andererseits Reaktionsgeschwindigkeit und Wirksamkeit des Katalysators schon beträchtliche Werte besitzen.

Was nun die Anwendung dieser Grundsätze auf den Bleikammerprozeß, d. h. die Reaktion $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$ bei Gegenwart von Salpetersäure als Katalysator, betrifft, so lassen sich die Ergebnisse der oben erwähnten Diskussion folgendermaßen zusammenfassen: Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zur Berechnung einer möglichst günstigen Ausbeute an Schwefelsäure ist berechtigt, obwohl das System aus mehreren Phasen (Lösung und Gasraum) besteht und die Reaktion praktisch nicht umkehrbar verläuft. Zur Berechnung des Gleichgewichtes sind, wie es Meyer tut, die Zwischenreaktionen, in die der Katalysator eintritt, also die Bildung von Nitrosylschwefelsäure, zu vernachlässigen, da die Salpetersäure unverändert aus dem Prozesse hervorgeht. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ist aber zwecklos, da, wie Haagn aus der Reaktionswärme[1] berechnet hat, bei der in den Bleikammern herrschenden Temperatur von ca. 90° die Bildung von Schwefelsäure fast vollständig verläuft und es für die Praxis bedeutungslos ist, ob die Ausbeute 99,96 oder 99,996 % beträgt. Die Rentabilität des Bleikammerprozesses ist also nur abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Bildung der Schwefelsäure in den Kammern vor sich geht. Zu ihrer Berechnung wäre es natürlich notwendig, die Geschwindigkeiten der Zwischenreaktionen in ihrer Abhängigkeit von dem willkürlichen Veränderlichen (Konzentration, Temperatur, Katalysatormenge usw.) zu studieren, was bis jetzt noch nicht genügend geschehen ist.

Es ergibt sich daher der Schluß, daß die Theorie auf Grund der bisher vorliegenden Beobachtungen noch nicht in der Lage ist, wesentliche Verbesserungen oder Vervollkommungen des Bleikammerprozesses angeben zu können.

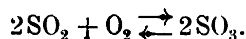
---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. **15**. 1136.

In einer weit günstigeren Lage ist die Theorie dem Kontaktverfahren gegenüber, über dessen Entwicklung wir durch den ausführlichen Vortrag von Knietsch[1] vor der deutschen chemischen Gesellschaft unterrichtet sind. Denn all die Erfolge, die die Technik erst unter ungeheurem Aufwand von Mühen und Kosten schließlich erzielt hat, stehen, wie Ref. an anderer Stelle gezeigt hat[2], in voller Übereinstimmung mit den Gesetzen des Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit und lassen sich aus diesen vorhersagen, wie es auch durch Knietsch zum Teil geschehen war.

Die Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren begann mit der Entdeckung der katalytischen Wirkung des Platins beim Schwefelsäureprozeß durch den englischen Essigsäurefabrikanten Philips im Jahre 1831. 20 Jahre später fanden Wöhler und Mahla, daß auch andere Substanzen, z. B. Braunstein, ähnliche katalytische Eigenschaften hätten wie das Platin. Doch war nach allen diesen Darstellungsweisen die Ausbeute zu gering, als daß eine ernste Konkurrenz mit dem älteren Bleikammerprozeß möglich geworden wäre. Im Jahre 1875 fand Clemens Winkler, daß nur ein stöchiometrisches Gemisch von 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff geeignet sei, fast vollkommen in Schwefelsäureanhydrid übergeführt zu werden, und daß jede Verdünnung, durch indifferente Gase sowohl wie durch einen der Reaktionsbestandteile selbst, für die Ausbeute an SO_3 nur schädlich wirkte. Ein solches stöchiometrisches Gemisch von reinem Schwefeldioxyd und Sauerstoff erhält man am besten durch Zersetzung der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels durch Glühhitze unter vorheriger Kondensation des Wasserdampfes. Es war somit durch die Winklerschen Versuche eine Methode gegeben, auf einfachem Wege aus der käuflichen Schwefelsäure die sog. rauchende darzustellen. Dieses Verfahren war natürlich nicht geeignet, den Bleikammerprozeß zu verdrängen, sondern hatte im Gegenteil denselben zu seiner Voraussetzung.

Die Winklerschen Ergebnisse stehen jedoch im Gegensatz zu den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts. Die Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefelsäureanhydrid ist eine umkehrbare Reaktion im Sinne der Gleichung



$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3.$$

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34. 4069.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 8. 77.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist daher

$$\frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = k,$$

wenn die eckigen Klammern die Konzentrationen des betreffenden Gases in dem gesamten Gasvolumen bezeichnen. Es ergibt sich daher, daß die Ausbeute an SO_3, d. h. der ökonomische Koeffizient $\frac{SO_3}{SO_2}$ keineswegs ein Maximum ist, wenn die Volumina des Sauerstoffs und der schwefligen Säure in ihrem stöchiometrischen Verhältnisse stehen. Vielmehr ist $\frac{SO_3}{SO_2} = \sqrt{\frac{O_2}{k}}$, die Ausbeute wird also um so ergiebiger, je größer die Konzentration des Sauerstoffs ist. Auf Grund ähnlicher Betrachtungen unternahm es daher R. Knietsch in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, die Winklerschen Versuche einer Nachprüfung zu unterziehen und reine schweflige Säure mit Luft stark vermischt der katalytischen Wirkung der Kontaktmasse (Platinasbest) auszusetzen. Es zeigte sich denn auch ganz im Einklange mit der Theorie, daß sich die Ausbeute an Schwefelsäure in dem Maße steigerte, wie sich das Verhältnis des Schwefeldioxyds zum Sauerstoff in dem Reaktionsgemisch zugunsten des letzteren verschob.

Eine Verdünnung mit indifferenten Gasen, z. B. Stickstoff, sollte nach der Meinung von Knietsch keinen Einfluß auf die Ausbeute an SO_3 ausüben. Dies ist jedoch ein Irrtum. Bezeichnet man nämlich die Mengen von SO_2, O_2 und SO_3 mit m_1, m_2, m_3, das Gesamtvolum mit v, so ist

$$\frac{m_1^2 m_2}{m_3^2 v} = k,$$

also der ökonomische Koeffizient $\frac{m_3}{m_1} = \sqrt{\frac{m_2}{v \cdot k}}$. Die Ausbeute müßte also mit wachsender Verdünnung durch indifferente Gase kleiner werden. Die Erfahrung steht mit diesem Schlusse nicht im Widerspruche, da nur Gemische von Schwefeldioxyd mit Luft, nicht aber mit reinem Sauerstoff oder Stickstoff untersucht wurden. Eine Verdünnung mit Luft vergrößert jedoch die Größe $\frac{m_2}{v}$, die Konzentration des Sauerstoffs, welche allein für die Ausbeute maßgebend ist.

Es wurde nun versucht, an Stelle des künstlichen Reaktionsgemisches die aus dem Kiesofen entweichenden Röstgase, die also die Reaktionsbestandteile in stark verdünntem Zustande enthalten (7 % SO_2, 10 % O und 83 % N), der Kontaktwirkung auszusetzen. Zu diesem Zwecke wurden dieselben in langen bleiernen Rohren,

die zugleich zur mechanischen Abscheidung der Asche und des Flugstaubes dienten, direkt aus dem Ofen in das Laboratorium geleitet. Das Resultat der Versuche war ebenso günstig wie bei dem künstlichen Gasgemisch. Als man jedoch diese Versuche in großem Maßstabe wiederholte, zeigte es sich, daß die katalytische Wirksamkeit der Kontaktmasse bald nachließ und nach einiger Zeit vollständig erlosch. Als Ursachen dieser störenden Erscheinungen stellten sich kleine Mengen fremder Stoffe, besonders von Arsenverbindungen, heraus, welche den Röstgasen als Verunreinigungen beigemischt waren. Es zeigte sich also, daß gewisse Stoffe die Eigenschaft haben, die katalytische Wirksamkeit des Platins herabzusetzen und sogar aufzuheben, eine Tatsache, die auch von Bredig[1] gefunden und von ihm als Vergiftung bezeichnet wurde. Nach außerordentlich langwierigen und mühevollen Versuchen gelang es schließlich, die Röstgase durch ein kompliziertes System von feuchten Filterpressen usw. vollständig von diesen störenden Verunreinigungen zu befreien[2], und trotzdem zeigte die Kontaktmasse nach längerem Gebrauch, wenn auch erst nach Wochen und Monaten, eine sichere Abnahme ihrer Wirksamkeit. Die Ursache wurde schließlich in den langen eisernen Röhren gefunden, durch die die Röstgase zum Zwecke einer die Reinigung erleichternden langsamen Abkühlung geleitet werden mußten. Entgegen der bisherigen Annahme mußte in diesen eine chemische Einwirkung der sich etwa kondensierenden konzentrierten Schwefelsäure auf das Eisen unter Wasserstoffentwicklung stattfinden. Hierbei entstanden wahrscheinlich infolge der Verunreinigungen des Eisens Spuren von Arsenwasserstoff, die die oben beschriebene allmähliche Vergiftung der Kontaktmasse bewirkten. Ein radikales Mittel hiergegen wurde schließlich in dem Einblasen von Wasserdampf gefunden; hierdurch wurde einerseits die in den Röstgasen vorhandene hochprozentige Schwefelsäure verdünnt und somit ihre Kondensation in den eisernen Röhren verhindert, andererseits eine vollständige Mischung der noch heißen Röstgase erzielt, infolgedessen der noch unverbrannte, immer etwas arsenhaltige Schwefelnebel vollständig oxydiert wurde.

Die Ausbeute an Schwefelsäure, d. h. das Verhältnis $\frac{SO_3}{SO_2}$, ist abhängig von der Gleichgewichtskonstanten k, und somit auch von der Temperatur. Es ist daher zu erwarten, daß die Reaktion keine beliebigen Temperatursteigerungen verträgt. Bei hohen Temperaturen

1) Ostwalds Zeitschr. **31**. 258ff.

2) D. R. P. 113933.

nämlich müßte nach den bekannten thermodynamischen Gesetzen der Zerfall des Schwefelsäureanhydrids, welcher unter Wärmeaufnahme verläuft, steigen. Für den Großbetrieb am günstigsten wird also für den Verlauf der Reaktion das Temperaturintervall zu wählen sein, bei dem einerseits die Oxydation der schwefligen Säure noch eine fast vollständige, nämlich von etwa 98%, und andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit möglichst groß ist.[1] Dieses Temperaturintervall liegt bei Anwendung von Platinasbest als Katalysator zwischen 400 und 450°. Um daher die Kontaktmasse dauernd auf dieser Temperatur zu erhalten, ist es notwendig, sie einerseits bei Beginn der Reaktion anzuheizen, andererseits aber die sehr beträchtliche Reaktionswärme — bei der Oxydation des Schwefeldioxyds werden 22600 cal frei — zu entfernen. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes war wohl einer der Gründe, aus denen die älteren Kontaktverfahren praktische Bedeutung nicht erlangt haben. Zur Kühlung der Kontaktmasse werden zweckmäßigerweise die Röstgase selbst außen an ihr vorbeigeleitet, so daß die Reaktionswärme zur Vorwärmung der Reaktionsgase dient.

Die Rentabilität des Verfahrens wächst aus den oben angeführten Gründen mit der Reaktionsgeschwindigkeit; diese ist abhängig von der Temperatur, der Natur und der Menge des angewandten Katalysators, d. h. von der Geschwindigkeit, mit der die Röstgase die Kontaktmasse durchstreichen. Je langsamer dies geschieht, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Reaktionsgleichgewicht beim Hindurchströmen durch die konstante Menge des Katalysators erreicht wird. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei schnellerem Hindurchströmen der Röstgase durch den Reaktionsofen die Ausbeute geringer wird, ein Beweis dafür, daß in der angewendeten Zeit das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist; denn dieses selbst, d. h. die Größe der Konstanten k, ist von der Menge des Katalysators unabhängig.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit der Temperatur ziemlich rasch bis zu 450°; unter 350° ist sie so gering, daß das Gleichgewicht in der beobachteten Zeit überhaupt noch nicht erreicht wird. Auch oberhalb 450° wächst zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, doch kommt die Umsetzung eher zu einem Stillstand, weil die bei diesen Temperaturen ja schon ziemlich beträchtliche Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids durch den Katalysator ebenfalls beschleunigt werden muß. Dies zeigt auch die keineswegs überraschende Tatsache,

---

1) Vgl. S. 494.

daß die Zersetzung des SO_3 im Porzellanrohr bei Abwesenheit von Platin auch bei sehr hohen Temperaturen (900—1000° C.) äußerst langsam verläuft.

Daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen von 400 bis 450°, bei denen die Oxydation des Schwefeldioxyds noch fast quantitativ verläuft, durch Platinkontakt schon eine sehr große ist, ist ein günstiger Umstand, der das Platin vor allen andern bekannten Katalysatoren auszeichnet.

Außer dem Platin findet vor allem Eisenoxyd Verwendung zur technischen Darstellung von Anhydrid. Die diesbezügliche Methode ist vom Verein chemischer Fabriken zu Mannheim ausgearbeitet und zum Patent angemeldet[1], aber natürlich nicht der Öffentlichkeit übergeben worden. Daher hat es Lunge gemeinsam mit G. P. Politt[2] unternommen, die katalytischen Eigenschaften des Eisenoxyds durch Laboratoriumsversuche festzustellen. Abgemessene Volumina von reinem Schwefeldioxyd und Luft wurden durch ein mit 60 g Eisenoxyd gefülltes, 60 cm langes Glasrohr geleitet und die Reaktionsgase in Absorptionsflaschen mit titrierter Jodlösung aufgefangen. Die Rücktitration ergab die unverbrauchte Menge Schwefeldioxyd, die Bestimmung der gesamten Schwefelsäure nach Abzug des nunmehr bekannten Dioxyds die Menge des im Kontaktrohr gebildeten Anhydrids. Bei einer Temperatur von 680—700° steigt die Ausbeute mit abnehmender Konzentration der schwefligen Säure im Gasgemisch, wie es sich theoretisch vorhersagen ließ, jedoch nur bis zu einem Gehalt an dieser von 12 %. Eine noch größere Verdünnung hat keinen Einfluß, sondern die Ausbeute behält ihren maximalen Wert von 38—40 %. Geringe Mengen von Feuchtigkeit beeinträchtigen die Reaktion, wirken daher als Katalysator„gifte“, jedoch auch absolute Trockenheit wirkt ungünstig. Die durch Feuchtigkeit vergiftete Kontaktmasse erhält erst durch andauerndes Hindurchleiten von trockenen Gasen allmählich ihre Wirksamkeit wieder. Auch der Einfluß der Temperatur steht wie der der Verdünnung im Einklang mit der Theorie. Unter 600° macht sich überhaupt keine Oxydation der SO_2 bemerkbar. Die prozentische Umwandlung steigt dann rasch bis 620° (47 %), sinkt dann bis 690°, bleibt ziemlich konstant bis 750°, um bei höheren Temperaturen kleiner und kleiner zu werden. Diese Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur gilt streng nur für die von den Verff. gewählten Versuchsbedingungen, d. h. nur für die

---

1) D. R. P. Nr. 106715, 107995, 108445, 108446.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 15. 1105.

betreffende Strömungsgeschwindigkeit und Zeitdauer, da sie bei ihren Versuchen das wahre Gleichgewicht zwischen Anhydrid und Dioxyd nie erreichen. Dasselbe liegt nach den Versuchen von Knietsch für 600° bei 80%, für 700° bei 60% Anhydrid.

Da man in der Technik nie reines Eisenoxyd verwenden wird, sondern stets verunreinigtes, wie es in den Kiesabbränden zur Verfügung steht, so wurden auch Versuche mit solchen, allerdings verhältnismäßig reinen, angestellt. Ein solcher Kiesabbrand, der einige Zeit an der Luft gelegen hatte, erlangte erst nach längerem Gebrauch seine maximale Wirksamkeit, weil wahrscheinlich erst allmählich die letzten Spuren von Feuchtigkeit entfernt wurden. Sehr auffällig ist es, daß Arsen, das ja bekanntlich ein außerordentlich starkes Platingift ist, die Kontaktwirkung des Eisenoxyds erhöht, und zwar erwies es sich als vorteilhaft, die angewendete Menge des Arsens gleichmäßig im Kontaktrohr zu verteilen. Im Gegensatz zu der Anschauung der Verff.[1] möchte Ref. nochmals darauf hinweisen, daß durch die Gegenwart und Beschaffenheit der Kontaktsubstanz, mag sie nun aus Platin, Eisenoxyd oder Arsen bestehen, das zwischen Anhydrid und Dioxyd bestehende Gleichgewicht keinesfalls merklich verschoben werden kann; der Unterschied in der Ausbeute ist lediglich durch die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit veranlaßt. Auch die katalytische Wirkung von Kupferoxyd wird durch die Gegenwart von Arsen vermehrt. Die Ursache der Kontaktwirkung der Metalloxyde sehen die Verff. in der intermediären Bildung von Sulfat und dessen Zersetzung durch die Hitze. Daß sich Ferrisulfat tatsächlich bei Temperaturen über 600° in Oxyd und Anhydrid zersetzt, wird von Keppeler in einer vorläufigen Mitteilung gezeigt.[2] Eine Verdünnung der Reaktionsgase vermindert den Partialdruck und befördert dadurch die Bildung von SO_3. Bleisulfat und Cersulfat erleiden bei diesen Temperaturen noch keine Dissoziation, daher haben die Oxyde dieser Metalle keine katalytische Wirkung auf die Anhydridbildung.

Von den zahlreichen, besonders in England und Amerika patentierten Erfindungen seien im folgenden nur diejenigen kurz erwähnt, die keine apparative, sondern eine prinzipielle Vervollkommung des Kontaktverfahrens anstreben.

Ebenso wie eine Verdünnung der Reaktionsgase mit Luft das Gleichgewicht zugunsten des Schwefelsäureanhydrids verschiebt, muß

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. **15**. 1111.

2) Ib. **15**. 809.

auch die Ausbeute durch Absorption desselben gesteigert werden. Auf dieser theoretischen Überlegung beruhen die Patente der Höchster Farbwerke[1] und der Badischen Anilin- und Sodafabrik.[2] Die Reaktion geht sehr rasch vor sich bis zur Bildung von ca. 80% Anhydrid. Dieses wird nach Abkühlung des Gemisches durch Schwefelsäure absorbiert und das noch unverbrauchte Dioxyd von neuem in einen Kontaktofen geleitet, in welchem wiederum sehr rasch 80% in Anhydrid verwandelt werden, so daß die Ausbeute im ganzen 96% beträgt.

Als Kontaktsubstanzen werden außer Platin hauptsächlich Eisenoxyd bezw. Kiesabbrände benutzt. Ihre Vorzüge gegenüber dem Platin bestehen außer in dem billigen Preise besonders in der geringen Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen, so daß sie die sorgfältige Reinigung der Röstgase unnötig machen. Da dieselben aber nur bei Temperaturen über 600° wirksam sind, so können sie aus den mehrfach angeführten Gründen keine vollständige Oxydation des Schwefeldioxyds veranlassen. Dieser Nachteil wird von zwei Patenten der Höchster Farbwerke[3] und des Vereins chem. Fabriken in Mannheim und Ad. Klemm[4] dadurch vermieden, daß die aus dem mit Kiesabbrand gefüllten Kontaktofen austretenden Gase auf 450° abgekühlt und durch Berührung mit Platinasbest vollständig in Anhydrid übergeführt werden. Da im ersten Kontaktofen die meisten Verunreinigungen von der Kontaktmasse selbst mechanisch festgehalten werden, so genügt eine trockene Filtration vor dem Eintritt in den Platinofen zur vollständigen Reinigung. Wie in der letzten Patentschrift angegeben wird, ist die im zweiten Ofen auftretende Reaktionswärme infolge des geringen Gehaltes an SO_2 so klein, daß eine Kühlung unnötig ist.

In einem amerikanischen Patent der Höchster Farbwerke[5] wird Pyritabbrand verwendet, der mit Ferrosulfatlösung getränkt ist, ebenso in einem franz. Patent der Cie. Par. de Coul. d'Aniline[6], welches die Anwendung feuchter Röstgase empfiehlt. Ein anderes Patent derselben Fabrik empfiehlt als Kontaktmasse Asbest, der mit Phosphorsäurelösung getränkt und dann getrocknet wird.[7]

1) Engl. Pat. Nr. 2368, vgl. auch die ausführliche Besprechung des Kontaktverfahrens von Brode; Zeitschr. f. angew. Chem. 15. 1081.
2) D. R. P. Nr. 12781.
3) Engl. Pat. Nr. 1385.
4) D. R. P. Nr. 136134.
5) U. S. P. Nr. 700249.
6) Franz. Pat. Nr. 318932.
7) Franz. Pat. Nr. 318770.

Ein amerikanisches Patent von H. S. Blakmore[1] verwendet ein nicht näher angegebenes Metalloxyd, das bei hohen Temperaturen einem Strom von Schwefeldioxyd ausgesetzt wird. Hierbei bildet sich Anhydrid und das Metalloxyd wird reduziert. Durch Erhitzen an der Luft wird es wieder regeneriert. E. de Haën[2] schlägt als Kontaktmasse Vanadinsäure vor, deren Preis in letzter Zeit gesunken ist.

Schließlich sei noch eine Abhandlung von Lüty und Niedenführ[3] erwähnt, welche die Rentabilität des Kontaktverfahrens und des alten Bleikammerprozesses vergleicht. Zur Herstellung einer 97 bis 98prozentigen Säure verdient ersteres entschieden den Vorzug, während sich eine 50—60 Bé-gradige Säure durch das letztere mindestens ebenso preiswert herstellen läßt.

Eine sehr lesenswerte Zusammenstellung aller technischen Prozesse, die auf Katalyse beruhen, gibt Conroy.[4] Als die wichtigsten seien außer der Schwefelsäuredarstellung erwähnt der Deacon-Prozeß, der nach der Gleichung $2HCl + O = Cl_2 + H_2O$ vor sich geht (Katalysator: Kupferchlorid) und die umgekehrte Reaktion

$$Cl_2 + C + H_2O = 2HCl + CO \text{ bezw. } 2Cl_2 + C + 2H_2O = 4HCl + CO_2,$$

ferner die elektrolytische Darstellung von Alkalichloraten und -hypochloriten aus Chloriden bei Gegenwart von Chromat[5]; von organischen Präparaten die Darstellung von Aldehyd aus Alkohol a) durch Oxydation bei Gegenwart von Platin, b) durch Zersetzung, nach Ipatiew[6], und die Darstellung von Aceton aus Essigsäure, durch Zersetzung des Dampfes durch die Kontaktwirkung von Bimsstein oder Baryumkarbonat. Zu vervollständigen wäre diese Zusammenfassung noch durch die Darstellung von Glycerin und Fettsäure durch Verseifung von Fetten, die durch die katalytische Wirkung eines in Pflanzensamen enthaltenen Fermentes bei Gegenwart von freien Mineralsäuren technisch verwertet werden kann.[7]

---

1) U. S. P. Nr. 11995; Ref. Journ. of Soc. Chem. Ind. **21**. 914.

2) D. R. P. Nr. 128616.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. **15**. 241.

4) Journ. of Soc. Chem. Ind. **21**. 503.

5) Vgl. S. 357 ff.

6) Vgl. S. 113.

7) Connstein, Hoyer und Wartenberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**. 988, 1902.

Metalle.

A. Gewinnung der Metalle.

Alkalimetalle.

Natrium.

Bezüglich der Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von Natriumchlorid sind die interessanten Versuche von Borchers zu erwähnen, worüber er in der neuen Auflage seiner Elektrometallurgie (1902, S. 50—56, Leipzig, Verlag von Hirzel) ausführlich berichtet. Diese im Aachener Laboratorium für Elektrometallurgie ausgeführten Experimente geben manchen wichtigen Fingerzeig über Verlustquellen und Apparatenbau. Auf die einzelnen Versuche einzugehen, würde uns hier zu weit führen, weswegen wir auf das Original verweisen müssen. Nachrichten über die Elektrolyse von Kochsalz in der Praxis, die Metalldarstellung betreffend, liegen nicht vor.

Auch über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron ist aus der Praxis nichts Neues berichtet worden. Indessen ist eine Arbeit von Le Blanc und Brode zu erwähnen, welche über die Vorgänge bei der Elektrolyse geschmolzenen Ätznatrons und Ätzkalis handelt.[1] Die Verff. weisen in dieser schönen Arbeit darauf hin, daß, trotzdem das Castner-Verfahren im großen praktisch ausgeführt wird, über die Vorgänge bei der Elektrolyse noch ziemliche Unklarheit herrscht. Sie haben die Zersetzungswerte bei der Elektrolyse sorgfältig geprüft, und auch quantitative Messungen des an den Elektroden abgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs ausgeführt. Die Resultate ihrer Versuche sind folgende:

1. Wasserhaltige Natronschmelzen zeigen zwei Zersetzungswerte: 1,3 und 2,2 Volt. In wasserfreien Schmelzen verschwindet der untere Zersetzungswert.

2. Durch quantitatives Messen der bei der Elektrolyse mit verschiedenen Spannungen entwickelten Gase ist festgestellt, daß beiden Zersetzungswerten eine „reelle Bedeutung" zukommt. Bei 1,3 Volt tritt Wasserstoff- und Sauerstoff-, bei 2,2 Volt Natrium- und Sauerstoffabscheidung ein. Die Stromausbeuten an Sauerstoff sind niemals quantitativ, sie wachsen mit steigender Stromdichte. Die Wasserstoffentwicklung ist, solange kein freies Natrium zugegen ist, unterhalb

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 697, 717 u. 817.

2,2 Volt quantitativ. In wasserfreier Natronschmelze tritt oberhalb 2,2 Volt nur Abscheidung von Natrium (nicht von einem Natriumwasserstoff) ein. Daraus folgt mit Sicherheit, daß reine Ätznatronschmelzen keine H˙-Ionen und demnach auch keine O″-Ionen, sondern nur Na˙- und OH′-Ionen enthalten.

3. Ätznatronschmelzen setzen sich ziemlich rasch mit dem Dampfdruck der sie umgebenden Luft ins Gleichgewicht und zeigen unter gewöhnlichen Verhältnissen noch einen merklichen Wassergehalt. Entwässerte Schmelzen sind demnach stark hygroskopisch.

4. In Natronschmelzen, welche mit freiem Natrium versetzt sind, wird bei der Elektrolyse (mit hoher Stromdichte) an der Anode neben Sauerstoff auch Wasserstoff erhalten. Es ist dadurch der direkte Nachweis der Wasserbildung an der Anode, die durch Entladung von Hydroxylionen erklärt werden kann, erbracht.

Durch diese Beobachtungen lassen sich manche Erscheinungen bei der elektrolytischen Natriumgewinnung erklären. Die Wasserbildung an der Anode verursacht zunächst die geringe Stromausbeute, welche nach dem Verfahren von Castner erhalten wird. Das Wasser verteilt sich in der Schmelze und reagiert mit dem kathodisch ausgeschiedenen ebenfalls in der Schmelze gelösten Natrium unter Wasserstoffentwicklung. Ferner kann sich durch die Wasserstoffentwicklung an der Anode ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in gleichen Volumenteilen, also Knallgas bilden, was die im Großbetriebe auftretenden kleinen Explosionen leicht erklärt. Die Elektrolysierapparate sind dann zu heiß. Die Schmelze löst zu viel Natrium, welches zum Teil die Anode depolarisiert, zum Teil auf das dort enstehende Wasser reagiert, wobei sich Knallgas bildet, welches explodiert. Bei niederer Temperatur ist infolge der verminderten Löslichkeit sowohl die depolarisierende Wirkung des Natriums als auch die Knallgasbildung auf ein Minimum zurückgeführt. Die Verff. sind der Ansicht, daß man die Ausbeute bei der elektrolytischen Natriumgewinnung erhöhen kann, wenn man dafür sorgt, daß das an der Anode entstehende Wasser nicht an die Kathode gelangt.

Die Elektrolyse von Natriumnitrat (Chilesalpeter) nach dem Verfahren von Darling wird auf der chemischen Fabrik von Harrison Broth. and Co. in Philadephia im großen ausgeführt. Nach einem Bericht von Darling an der Franklin Institute[1] ist daselbst seit Anfang 1901 eine aus 12 Öfen bestehende Versuchsanlage im

---

1) Journ. of Franklin **153**. 65 (1902); Electr. World **39**. 136 (1902); Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., 1902, S. 66—68.

Betrieb, welche imstande ist, täglich 300—400 kg Natriumnitrat zu zerlegen. Die ersten Versuche, die dort angestellt wurden, zeigten schon die Notwendigkeit eines Diaphragmas. Als solches wurde eine granulierte Masse von geschmolzenem Magnesiumoxyd benutzt, welche in den Hohlraum eines doppelwandigen Gefäßes aus durchlochtem Stahlblech gepreßt war. Diese Masse wurde hergestellt, indem man Magnesiumoxyd im elektrischen Ofen zu einer glasartigen Masse schmolz und das Produkt durch Mahlen zerkleinerte. Da die Kosten zur Herstellung von geschmolzenem Magnesiumoxyd zu hoch waren, so suchte man ein billigeres Material. Als solches benutzte man ein Gemenge von gemahlenem totgebrannten Magnesit, Teer und Portlandzement. Das Diaphragma, welches in dieser Weise hergestellt war, hatte eine Höhe von 760 mm, einen Durchmesser von etwa 400 mm und nach dem Einpressen der Magnesia oder des beschriebenen Gemisches eine Wandstärke von 100 mm, so daß eine lichte Weite von 200 mm und eine Höhe von 660 mm bliebe. Die so hergestellten Diaphragmen halten 425—450 Stunden.

Die Konstruktion des elektrischen Ofens ist folgende: Ein gußeiserner Topf, welcher als Anode dient und das zu zersetzende Material aufnimmt, ist in eine einfache Feuerung eingesetzt. Eine 150 mm dicke Schicht widerstandsfähigen isolierten Materiales wird auf den Boden des Gefäßes gebracht und es ruht nun das Diaphragma in der Mitte auf diesem Boden. Zwischen dem Schmelzgefäße und dem Diaphragma selbst ist nun ein Raum von 75 mm frei gelassen, welcher mit Natriumnitrat gefüllt wird, während das Diaphragma eine Füllung von geschmolzenem Natriumhydroxyd erhält. Die Kathode besteht aus einem Eisenrohr, welches in das Diaphragma beinahe bis zum Boden eingehängt wird. Durch Erhitzen von außen muß der Elektrolyt zunächst zum Schmelzen gebracht werden, während des Betriebes genügt indessen die durch den Strom erzeugte Wärme, um den Elektrolyten geschmolzen zu halten. Beim Stromdurchgang steigt das Natrium im Diaphragmazylinder in die Höhe und kann mit einem Löffel aufgefangen werden, während Stickstoffdioxyd und Sauerstoff an der Anode frei werden. Dieses Gasgemisch wird durch Röhren zu einer Zahl von Vorlagen geführt, welche Wasser enthalten. Jeder Ofen braucht durchschnittlich 400 Amp. und 15 Volt.

Kalium.

Le Blanc und Brode haben ebenfalls die Elektrolyse von geschmolzenem Ätzkali einer Untersuchung unterzogen[1] und hierbei

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 817 (1902).

ähnliche Resultate wie bei der Ätznatronelektrolyse erhalten. Doch fanden sie, daß das geschmolzene Ätzkali ein besserer Sauerstoffüberträger ist als das geschmolzene Ätznatron. Ferner gelang ihnen die Gewinnung von metallischem Kalium aus Ätzkali durch Elektrolyse in einem offenen Behälter nicht. Der Hauptgrund für das Mißlingen der Versuche schien die außerordentlich hohe Oxydierbarkeit des Kaliums bei der Elektrolysiertemperatur zu sein und nicht seine so große Löslichkeit in der Schmelze. Die Verff. fanden, daß wenn die Oxydation verhindert wird, indem z. B. festes Alkali unter Paraffinöl elektrolysiert wird, leicht größere Kaliumkügelchen erhalten werden konnten. Sie sind der Ansicht, daß Kalium nach dem Castnerschen Verfahren aus reinem geschmolzenen Kali industriell nicht hergestellt werden kann.

Erdalkalimetalle.

Calcium.

Bis vor kurzem war das Calcium eines der teuersten Metalle, dessen Gewinnung in größerem Maßstabe nicht möglich war. Für technische Zwecke kam es also nicht in Betracht. Seit dem verflossenen Jahre hat sich dieses geändert und vermutlich wird das Calcium in der Industrie eine große Rolle spielen. Das Verdienst, dieses so reaktionsfähige Metall zuerst in größeren Mengen und zwar nach einem praktisch ausführbaren Verfahren dargestellt zu haben, gebührt Borchers und Stockem.[1] Dieselben fanden, daß die elektrolytische Gewinnung des Calciums aus elektrisch im Schmelzfluß gehaltenem wasserfreien Chlorcalcium in sehr einfacher Weise auszuführen ist. Es müssen die schon von Bunsen und Matthiessen angegebenen Bedingungen eingehalten werden:

1. Hohe Stromdichte (500000—1000000 Amp. pro qm).
2. Hohe Temperatur an der Kathode.
3. Niedere Temperatur des Elektrolyten.

Borchers hatte nun zur Elektrolyse der Alkali- und Erdalkalichloride einen Apparat konstruiert, welcher das Einhalten dieser Bedingungen gestattete. Bei Benutzung einer kleinen Kathode gegenüber einer großen Anode und bei mäßiger, aber deutlicher Rotglut der Schmelze, natürlich oberhalb des Schmelzpunktes des Calciumchlorides, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Calciummetalles, schied sich nämlich das Calcium in schwammigem Zustande an der

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 757; Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., 1902, S. 80—84.

Kathode ab. Dieser Metallschwamm bildete eine derartig zusammenhängende Masse, daß man ihn mit Hilfe von eisernen Spateln oder anderen geeigneten Geräten aus der Schmelze herausheben konnte. Tauchte man diese Masse sofort nach dem Herausheben in Steinöl oder eine andere geeignete sauerstofffreie Flüssigkeit, so erhielt man einen mit Chlorcalcium durchsetzten Schwamm mit 50—60 % freiem Calciummetall. Ergriff man dagegen den um die Kathode sich lagernden Metallschwamm mit einer breitbackigen, zweckmäßig vorher erhitzten eisernen Zange, und preßte den damit gefaßten Schwamm vor dem Ausheben aus der Schmelze kräftig zusammen, so schweißte derselbe zu einer dichten, nach dem Erkalten auf den Schnittflächen weiß metallglänzenden Masse zusammen, welche nun einen Gehalt von annähernd 90 % Calcium aufwies.

Der Apparat, in dem die Versuche ausgeführt wurden, hatte folgende Einrichtung (Fig. 91 und 91a): In demselben besteht das

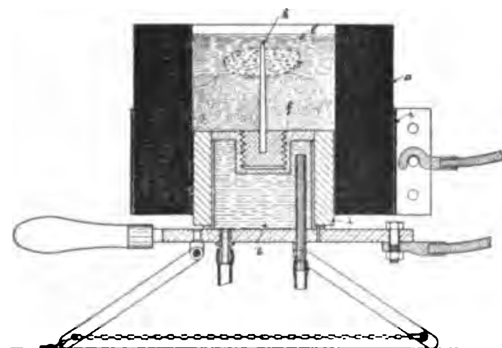


Fig. 91.

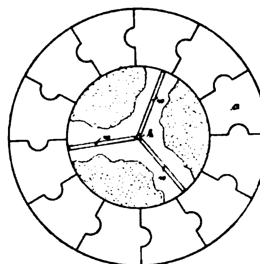


Fig. 91a.

Schmelzgefäß aus einem aus Kohlestäben nach Art der Faßdauben zusammengefügten und durch einen Metallring *r* zusammengehaltenen Zylinder *a*. Derselbe dient während des Betriebes als Anode, seine Verbindung mit der Stromleitung vermittelt der Metallring *r*. Der Zylinder wird unten geschlossen durch einen Kühlkörper *h*, welcher der Einfachheit wegen gleichzeitig als Halter oder als Führung für die Anode dient. Die Kathode selbst besteht aus einem eisernen Stabe *k*, eingesetzt in den Kühlkörper oder in der Mitte durch diesen hindurchgeführt. Ist er in den Kühlkörper eingesetzt, so wird durch diesen auch die Verbindung mit der negativen Stromleitung vermittelt. Selbstverständlich muß dann der Kühlkörper von der Anode durch einen Isolierkörper *i* aus Ton oder anderem wärmebeständigem Materiale getrennt sein. Zur Sicherung der Dichtung des Schmelz-

gefäßes nach unten wurde der untere Teil des Apparates mit Flußspat *f* ausgestampft, welcher wegen seines höheren Schmelzpunktes und infolge der Kühlung durch den Kühlkörper *h* während des Betriebes größtenteils fest bleibt und so das geschmolzene Calciumchlorid vor der Berührung und Verunreinigung mit Bestandteilen des Gefäßbodens schützt. Oben auf dieses wurde dann das eingeschmolzene Calciumchlorid *c* gebettet, und indem man zur Einleitung des Schmelzens den Eisenstab *k* mit dem Kohlezylinder *a* durch mehrere in die oberste Schicht des Calciumchlorides eingelegte dünne Kohlestäbe *w* verband, durch welche man nun den verfügbaren Strom hindurchschickte, geriet das Calciumchlorid in seinen obersten Schichten ins Schmelzen, so daß nach möglichst gleichzeitiger Entfernung der eingelegten Kohlestäbe *w* die Elektrolyse begann.

Das Calcium wird demnach hier als Metallschwamm gewonnen, welcher möglichst bald nach seiner Bildung aus dem Bade entfernt werden muß. Derselbe wird in einer besonderen Operation zu regulinischem Metall zusammengeschmolzen. Die Temperatur des Bades muß so niedrig sein, daß ein Schmelzen des Metalles nicht möglich ist. Auf diese Weise wird ein Auflösen von Calciummetall in der Schmelze und die Bildung von Calciumchlorür am besten vermieden.

Bei den Versuchen, das elektrolytisch ausgeschiedene Rohcalcium, welches noch 10 % und mehr Chlorcalcium enthielt, zusammenzuschmelzen, wurde nach dem Erkalten der Schmelze unter Luftabschluß über dem Calcium eine kristalline rote Salzschicht gefunden, welche sich als ein Calciumsubchlorid erwies. Dasselbe bildete durchsichtige rote Kristalle, monoklinen oder triklinen Systems. Genaue Messungen konnten wegen der geringen Größe und der leichten Zersetzbarkeit der Kristalle nicht ausgeführt werden, doch zeigen die Kristallform und die rote Farbe, daß keine Lösung des Calciums in Chlorcalcium, sondern eine Subchloridbildung vorliegt. An den frischen Flächen ist das zusammengeschmolzene Metall fast weiß, läuft aber bald gelblich an.

Außer Borchers und Stockem haben noch Plato und Ruff (Berliner Berichte **35.** Heft 17. Nov. 1902) und Arndt das Calcium aus Chlorcalcium dargestellt.

Plato und Ruff benutzten zur Elektrolyse eine Schmelze, die aus 100 Teilen Chlorcalcium und 16,5 Teilen Flußspat bestand. Dieses Salzgemisch schmilzt bei 660°. Diese Schmelze wurde nun etwas oberhalb der Rotglut bei 800° in einem Tiegel (aus Porzellan oder Kohle) elektrolysiert. Als Anode diente Kohle, als Kathode ein Eisenstab, welcher in eine Stahldrahtspitze endigte. Die letztere wurde

entsprechend der Stromstärke so dünn gemacht, daß sie hellrot glühend wurde. Nur die Spitze wurde in die Schmelze getaucht. Die Calciumteilchen schossen an das in der Schmelze befindliche dünne Ende der Kathode heran und schmolzen dort zu einer Kugel heran. Wenn diese größer wurde, stieg die Stromstärke, welche durch das Herausziehen der Kohle reguliert wurde. War die Kugel groß genug, so zog man den Draht aus der Schmelze. Die Kugel fiel ab, schwamm auf der Oberfläche umher und konnte mit einer Drahtöse leicht herausgezogen werden. Verff. haben ferner Schmelzpunktbestimmungen der Halogencalciumsalze und deren Gemische gemacht.

Ebenso wie Plato und Ruff hat Arndt[1] das Calcium unter Benutzung eines Kohlenstabes als Anode und eines Eisendrahtes als Kathode in geschmolzenem Zustande elektrolytisch dargestellt.

In einer kurzen Notiz[2] heben Borchers und Stockem das Eigenartige ihres Verfahrens gegenüber der Darstellungsweise von Arndt und von Plato und Ruff hervor. Es ist das die Abscheidung des Metalles unterhalb seines Schmelzpunktes in zusammenhängendem schwammigen Zustande, während Arndt, Plato und Ruff es oberhalb seines Schmelzpunktes abschieden. Da nun das geschmolzene Metall sich mit großer Geschwindigkeit in der Schmelze unter Bildung von Calciumchlorid auflöst, welches in Elektrolysierapparaten leicht wieder in Calciumchlorür übergeführt wird, so hat die Gewinnung des Calciums bei der Elektrolyse in geschmolzenem Zustande den großen Nachteil, daß keine gute Stromausbeute zu erwarten ist. Bei dem Verfahren von Borchers und Stockem werden diese Verluste durch Chlorürbildung auf ein Minimum zurückgedrängt, weswegen es gegenüber der anderen geschilderten Arbeitsweise ganz gewaltige Vorteile aufweist und wohl berufen zu sein scheint, in der Technik für die Darstellung des Metalles im Großen Anwendung zu finden.

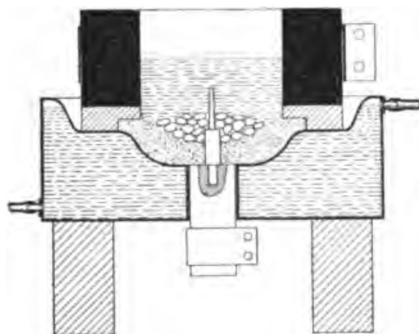
Strontium.

Dieses Metall wurde auch von Borchers und Stockem[3] in einem ähnlichen Apparat, wie der zur Calciumgewinnung benutzte, dargestellt. Zunächst wurde das elektrisch geschmolzene Chlorstrontium in dem Calciumapparat der Elektrolyse unterworfen. Das Metall schied sich wohl auch bei deutlicher Rotglut und höheren Stromdichten aus, aber nicht als Metallschwamm, sondern in Form von

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 861.
2) Ib. 8. 938 (1902).
3) Ib. 8. 759. (1902).

geschmolzenen Kugeln, deren spezifisches Gewicht augenscheinlich nur sehr wenig von dem spezifischen Gewichte der Schmelze abweicht. Die Kugeln stiegen bald an der Kathode in die Höhe bald sanken sie zu Boden. Das Metall löste sich in der Schmelze zu Chlorür, welches elektrolytisch wieder in Chlorid verwandelt wurde, teilweise wurde das Metall auch zur Anode getrieben. Der Apparat selbst hatte ohne Zweifel diese Verluste noch vergrößert. Es wurde daher der für die Calciumabscheidung benutzte Apparat in folgender Weise abgeändert:

Die Kathode, nach wie vor ein Eisenstab, wurde durch die zentrale Öffnung eines weiten Kühlkörpers so weit in den Apparat eingeführt, daß ihre Spitze nur bis zum unteren Teile des die Anode bildenden Kohlezylinders reichte. Der Kohlezylinder stand, um ihn von dem Kühlkörper zu isolieren, auf einem Chamottering, welcher seinerseits wieder in eine dazu vorgesehene Vertiefung des Kühlkörpers gelegt war. Der Durchmesser des Kühlkörpers war in diesem Falle weiter gewählt als derjenige des Kohlezylinders, um zu erreichen, daß sich in dem festen Salze, mit welchem der Gefäßboden, wie bei dem Calciumapparat, ausgestampft wurde, während der Schmelzoperation eine Vertiefung nach der Mitte zu bildete. Dies wurde auch vollständig erreicht und damit auch die Möglichkeit, daß sich das elektrolytisch abscheidende Strontium in dieser Vertiefung nun festlegte und infolge der Abkühlung von unten erstarrte. Bei Unterbrechung der Elektrolyse fanden wir denn auch in der erstarrten Masse große Kugeln von reinem Srrontiummetall in Durchmessern bis zu 10 mm vor (Fig. 92).


Fig. 92.

Das Strontium ist, wie das Calcium, ein weißes Metall und ebenso weich wie Blei.

Baryum.

Es scheint dieses Metall einer elektrolytischen Gewinnung mehr Schwierigkeiten zu bieten als die beiden soeben besprochenen Metalle. Unter Benutzung der für die Calciumgewinnung bewährten Apparate hat Stockem[1] im elektrometallurgischen Laboratorium der

1) Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., 1902 S. 85.

technischen Hochschule zu Aachen mehrfach versucht, auch das Baryum abzuscheiden, aber ohne Erfolg. Das Baryum scheidet sich in so feiner Verteilung ab, daß es in der in steter Bewegung befindlichen Schmelze zum größten Teil nach der Anode hingeschwemmt wird und dort verbrennt.

Ferner hat Stansfield (Electrochemist and Metallurgist 2. 31, 1902) Versuche angestellt das Baryummetall zu eliminieren und hat darüber eine vorläufige Veröffentlichung gemacht. Zunächst wurden Baryumamalgam und eine Zinkbaryumlegierung elektrolytisch hergestellt, aus welchen Produkten das Baryum durch Abdestillieren der flüchtigen Metalle gewonnen werden sollte. Es wurden keine günstigen Resultate erhalten. Bei der Destillation des Amalgams im Vakuum konnte nicht alles Quecksilber entfernt werden, und bei der Destillation der Baryumzinklegierung wurde ein fein verteiltes pulverförmiges Material von schwer zu bestimmbarer Zusammensetzung erhalten.

Der Verfasser stellte ferner Versuche an, das Baryum durch Reduktion mit Aluminium herzustellen. Die Reaktion wurde durch einen elektrisch erhitzten Platindraht eingeleitet. Zuerst wurde Baryumoxyd zur Reduktion genommen, später Baryumsuperoxyd, da man mit letzterem Produkt bessere Resultate erhielt. Bei dem besten Versuch bestand die Beschickung aus 100 g BO_2 und 21 g Al in fein verteilter Form, wozu noch 25 g von dem Endprodukt früherer Versuche beigefügt wurde. Es wurde eine schwarze, harte Masse erhalten, welche indessen teilweise sehr reich an kristallinen Schuppen war und auch einige kleine Metallreguli enthielt. Der metallische Teil enthielt 63,3 % Ba, aber nur 19,3 % Al, zusammen 82,6 %, eine andere Analyse ergab 66,6 % Ba und 29,3 % Al, zusammen 95,9 %. Nur bei den Metallreguli wurde 100 % Aluminium + Baryum gefunden, der Gehalt an letzterem Metall war aber nur 58 %. Es war gewöhnlich nicht möglich, die Metallschuppen von den anhaftenden Oxyden ganz zu reinigen, daher ergaben die Analysen immer unter 100 % Metall.

Es erscheint demnach, daß kein reines Baryum auf diese Weise erhalten werden kann, sondern nur Baryumaluminiumlegierungen mit bis 60 % Ba.

Erdmetalle.

Aluminium.

Haber und Geipert (Zeitschrift f. Elektroch. 8. 1 u. 26) haben die Darstellung von reinem Aluminium aus Kryolithfluor-

aluminium und Tonerde studiert, indem sie in den kleinen Versuchsapparaten dieselben Bedingungen wie im Großbetriebe einzuhalten suchten und mit Kohletiegeln und Kohleanoden arbeiteten. Später hat Haber[1] noch einmal auf der IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft über dieselben Versuche einen Vortrag gehalten. Es gelang Haber und Geipert größere Mengen reinen Aluminiums darzustellen. Nach den erhaltenen Ergebnissen sind sie der Ansicht, daß die allmähliche Vervollkommnung in den Erzeugnissen der elektrochemischen Aluminiumindustrie im letzten Decennium nicht geheimen Abänderungen des elektrolytischen Prozesses, sondern der Benutzung reiner Materialien und aschenarmen Anoden zuzuschreiben ist.

Diesem wird man nur beistimmen können. Wenn die Veröffentlichungen von Haber und Geipert auch manches interessante Detail enthalten, so muß doch hervorgehoben werden, daß die Aluminiumdarstellung in einem kleinen analog dem Großbetriebe konstruierten Versuchsapparat schon seit einigen Jahren im elektrometallurgischen Laboratorium zu Aachen durch Schüler von Borchers als Praktikumsaufgabe ausgeführt wird. Den Apparat hat Borchers im Jahre 1898 veröffentlicht.[2]

Eine zusammenhängende Schilderung der modernen Aluminiumdarstellung im Großbetriebe findet sich in der neuen Auflage von Borchers Elektrometallurgie, welches letztere Buch schon mehrfach erwähnt wurde.

Bezüglich der Verwendung des Aluminiums sind mehrere Veröffentlichungen zu erwähnen.

E. Wilson[3] berichtet in einem Vortrag über Versuche, die mit reinem Handelsaluminium von 99,6 % Al und leichten Aluminiumlegierungen angestellt wurden, in welch letzteren Aluminium durch geringe Mengen von Kupfer, Zink, Nickel, Nickel und Kupfer, Nickel und Eisen, Nickel und Zink, Kupfer und Zink, Eisen und Mangan verunreinigt war. Tabellen veranschaulichen die Versuchsergebnisse. Ausführlich wird auf die Frage der Verwendbarkeit des Aluminiums zu elektrischen Leitungen eingegangen, und äußert sich der Redner günstig für die Anwendbarkeit dieses Metalles zu solchen Leitungen.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 607 (1902).

2) Ib. 4. 523 (1898).

3) Die physikalischen Eigenschaften gewisser Aluminiumlegierungen und einige Mitteilungen über Leitungen aus Aluminium. Journ. of Inst. of Electr. Eng. Febr. 1902, S. 321—339.

Von demselben Verfasser stammt ein Artikel über die kommerzielle Bedeutung des Aluminiums.[1]

Über die Produktion, die Eigenschaften und die Verwendung des Aluminiums handelt eine Veröffentlichung von W. Murray Morrison.[2] Der Verfasser schildert zunächst die Kraftanlage der bekannten Werke von Foyers und geht dann über zu den Gewinnungsmethoden und zu den verschiedenen Arten der Verwendung des Aluminiums (zu Gebrauchsgegenständen, in der Stahlfabrikation, zu Reduktions- und Erhitzungszwecken nach Goldschmidt, zur Herstellung von leichten Legierungen mit nicht mehr als 10% anderer Metalle und schweren Legierungen mit nur bis zu 10% Aluminium). Eingehend wird die Verwendbarkeit dieses Metalles zu elektrischen Leitungen besprochen. An der Hand von Tabellen werden die für die Leitfähigkeit in Frage kommenden Eigenschaften von Kupfer und Aluminium verglichen. Der Verf. hat sich früher sehr skeptisch gegenüber der Anwendbarkeit des Aluminiums zu elektrischen Leitungen verhalten, hat aber während sechs Jahren mit diesen Leitungen so gute Erfahrungen gemacht, daß er jetzt zu der Ansicht gelangt ist, Aluminium könne mit Vorteil zu solchen Zwecken verwandt werden.

Die Urteile über die Anwendbarkeit des Aluminiums zu Leitungen aus der Praxis lauten demnach sehr günstig. Auch Frank C. Perkins[3], welcher eine Publikation speziell über die Gewinnung von Aluminium für elektrische Leiter gemacht hat, spricht sich in dem Sinne aus. Perkins bringt eine Reihe sehr interessanter Daten, welche zum Vergleich von Kupfer- und Aluminiumleitungen von der Pittsburg Reduction Co. zusammengestellt worden sind. Dieser Vergleich zeigt deutlich, daß die Eigenschaften des Aluminiums es vorzüglich geeignet zu elektrischen Leitungen machen. Es ist aber schwer, den Wert von Kupfer und Aluminium für Leitungen genau gegeneinander abzuwägen, da der Kupferpreis zurzeit so schwankend ist. Bei niedrigen Kupferpreisen ist es indessen fraglich, ob das Aluminium allgemein für große Kraftübertragungsanlagen konkurrieren kann, ohne daß seine Produktionskosten erheblich verringert werden.

Endlich sei hier noch auf die Veröffentlichungen von Goldschmidt[4] über „die Energiedichte des Thermits und einige neue

---

1) Electrical Rev. **40**. 126 u. 176 (1902).
2) Journ. of Inst. of Electr. Eng. Febr. 1902, S. 400—420.
3) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 571 (1902).
4) Zeitschr. f. angew. Chem. **15**. 699—706.

technische Anwendungen der Aluminothermie" und von Guillet[1] über Legierungen von Aluminium verwiesen.

Ceritmetalle.

Auf dem Gebiet der Ceritmetallgewinnung sind neuerdings Versuche gemacht worden, deren beachtenswerte Ergebnisse im verflossenen Jahre zur Veröffentlichung gelangten.

Wir haben hier zwei Arten der Metalldarstellung zu unterscheiden — die Gewinnung durch Elektrolyse und durch Reduktion.

Bezüglich der elektrolytischen Abscheidung der Metalle sind zunächst Versuche von Stockem[2] zu erwähnen. Derselbe studierte die Elektrolyse des Cerchlorides und Ceroxydes, letzteres gelöst in Chloriden und Fluoriden sowohl des Cers selbst, als auch des Aluminiums und der Alkalimetalle, nach dem Vorbild des Héroult-Verfahrens unter Erzeugung der Wärme durch den Elektrolysierstrom selbst und später mit äußerer Erhitzung.

Für die Elektrolyse elektrisch geschmolzener Salze wurde der von Borchers für die Aluminiumgewinnung konstruierte Versuchsapparat mit der Abänderung benutzt, daß als Kathode ein in eine feine Spitze laufender Eisendraht an Stelle des gekühlten Kohleblocks gewählt wurde. Der Apparat lieferte, ohne daß die Kathode merklich angegriffen wurde, anfangs geschmolzenes Metall. Als dieses aber die Kathodenfläche soweit vergrößert hatte, daß sie sich nicht mehr über den Schmelzpunkt des Metalles erhitzte, schied sich das Metall nur noch pulverförmig ab.

Stockem ging dann wieder zu Schmelzgefäßen mit äußerer Heizung über, um mit Sicherheit die Schmelze an der Kathode oder doch wenigstens in ihrer nächsten Umgebung, für ein Zusammenfließen des Metalls dauernd heiß genug zu halten. An Stelle der zylindrischen oder schwach konischen Schmelzgefäße bei der Magnesiumelektrolyse wurden solche spitzkonischer Form benutzt, wodurch die Erzeugung einer höheren Stromdichte an der Kathode und die Vergrößerung der Anode, also Verringerung der Stromdichte an dieser Stelle ermöglicht wurde. Die Gefahr der Aufnahme von Eisen aus der Apparatwand durch die Schmelze und der Überführung dieses Metalles in das Cer läßt sich dadurch beseitigen, daß der obere Teil des Schmelzgefäßes aus einem mit einem Ton- oder Magnesitzylinder ausgekleideten Kühlkörper aufgeführt wird.

---

1) Genie civil **25**. Heft 23, 363—365.

2) Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., 1902, S. 167.

Ferner haben Muthmann, Hofer und Weiß über die Darstellung der Metalle der Cergruppe gearbeitet und ihre Versuche in Liebigs Annalen **320**. 231—269 (1902)[1] veröffentlicht. Dieselben leiten ihre Abhandlung damit ein, daß sie die bisher benutzten Öfen einer Kritik unterziehen. Sie verwerfen Bunsens Apparat

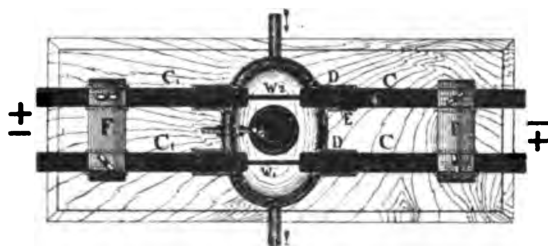


Fig. 93.

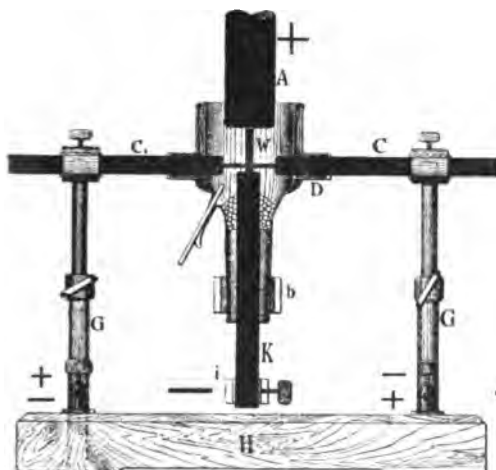


Fig. 94.

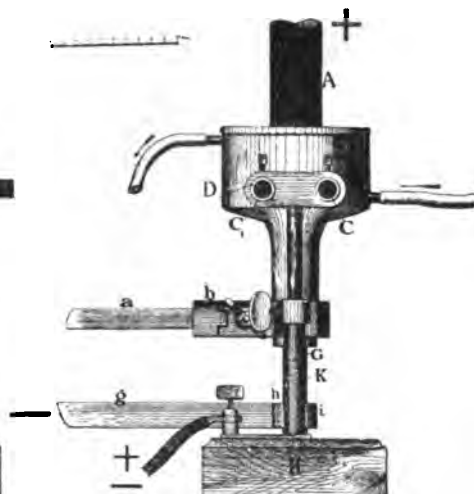


Fig. 95.

und erklären die Borchersschen Apparate für ihre Zwecke für unbrauchbar. Sie geben nicht an, welchen Apparat von Borchers sie angewandt haben, da sie aber, wie aus der Beschreibung der Versuche zu entnehmen ist, zunächst Vorübungen mit der Kryolithelektrolyse machten, so ist wohl anzunehmen, daß sie den von Borchers 1898 (Zeitschr. f. Elektroch. **4**. 523, 1898) publizierten Ofen gemeint haben. Ihre abfällige Kritik dieses Ofens ist um so weniger verständlich, als der erste von ihnen konstruierte Apparat eine Miniaturausgabe des soeben erwähnten Borchersschen Ofens ist.

1) Vgl. ausführliches Referat Zeitschr. f. Elektroch. 8. 413 (1902).

Für beide Apparate ist nur eine Beschreibung nötig: Das Schmelzgefäß ist ein oben und unten offener Kupferkasten, doppelwandig zur Zirkulation von Kühlwasser in den Seitenwandungen. Die senkrecht von oben und unten in den Schmelzraum eingeführten Elektroden sind Kohlestäbe. Wenn der Ofen für die Aluminiumgewinnung benutzt wird, hat es sich bei Borchers' Ofen, wie Ref. aus eigener Erfahrung bestätigen kann, bewährt, die von unten eingeführte kurze Kohlekathode in einen kühlbaren Halter einzusetzen. Für die Cergewinnung hat Borchers nie eine Kühlung der Kathode empfohlen, wie die Verff. angeben, sondern vielmehr es betont[1], daß sich das Cer „bei zu niedriger Temperatur des geschmolzenen Elektrolyten pulverförmig abscheide".

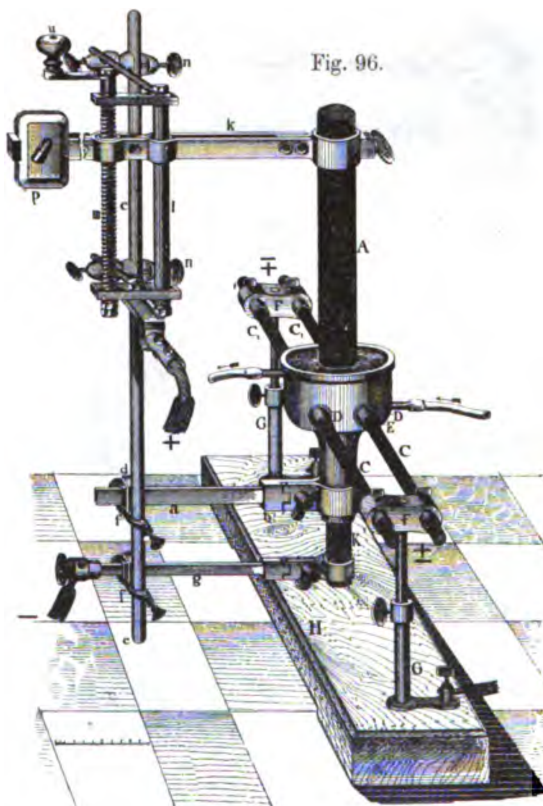


Fig. 96.

Abgesehen von diesen Aussetzungen müssen wir die Verdienste der Verff. bei der Ausführung ihrer interessanten Versuche voll anerkennen. Die durchaus erfolgreichen Resultate derselben sind folgende: 1. Konstruktion eines eigenartigen Ofens zur Ausführung der Cerchloridelektrolyse. 2. Auffindung eines Verfahrens zur Ausführung der Cerchloridelektrolyse. 3. Erstmalige Darstellung des Neodyms durch Elektrolyse.

Die Verff. hatten zunächst Vorversuche ausgeführt in kleinen Apparaten, wobei sie Blei, Aluminium und kleinere Mengen der Ceritmetalle darstellten. Um nun auch von letzteren größere Mengen zu erhalten, konstruierten sie folgenden Ofen, welcher durch Fig. 93 und 94 im Horizontal- resp. Vertikalschnitt, und durch Fig. 95 in einer Ansicht dargestellt ist. Fig. 96 gibt schließlich eine Ansicht

1) Elektrometallurgie, 2. Aufl., 1895, S. 155, Zeile 18.

des ganzen Apparates. Das Schmelzgefäß, oval, 7×11 cm weit und 7 cm hoch, ist aus 1 mm starkem Kupferblech gefertigt und hat eine doppelte Wand mit 5 mm Zwischenraum, in welchem Kühlwasser zirkuliert. Das unten zufließende Wasser wird durch ein dicht unterhalb des oberen Randes liegendes Abflußrohr abgeführt. Das Schmelzgefäß verjüngt sich nach unten zu zu einem Rohrstutzen, der die Kathodenkohle K enthält, die gegen den Rohrstutzen mittels Asbestschnur isoliert abgedichtet ist. Von oben taucht die Anodenkohle A ein. Zwischen A und K sitzt beim Beginn des Versuches eine dünne Widerstandskohle W, die herausgestoßen wird, wenn das zu elektrolysierende Salz geschmolzen ist und die Elektrolyse beginnen soll.

Der Ofen ist durch den Halter $a\ b$ an der Stange c befestigt, an welchen auch die Haken g und k für Kathode und Anode angeschraubt sind. Letztere kann durch Drehen von u auf- und abbewegt werden. Wesentlich für den Apparat ist eine Vorrichtung, die Schmelze in der Nähe der Kathode auf genügend hoher Temperatur zu erhalten. Dies wird erreicht mit Hilfe zweier Widerstandsstäbchen w_1 und w_2, welchen durch zwei parallel geschaltete Kohlenpaare C und C_1 ein Wechselstrom, bezeichnet durch $\pm$, zugeführt wird. Wechselstromerhitzung wurde gewählt, um eine Elektrolyse an den Enden der Kohlen C und C_1 zu vermeiden. Die Glühstäbe w_1 und w_2 wurden in die Kohlen C und C_1 fest und gut leitend eingekittet; letztere stecken in der eisernen Fassung F, deren Träger in dem Rohre G in beliebiger Höhe festgestellt werden können. Die Stromzuleitung erfolgt bei den mit $\pm$ und $\mp$ bezeichneten Klemmen. Die Kathode K, ebenso wie die Wechselstromkohlen C und C_1 sind mit Hilfe von Asbestschnur, resp. Asbestpapier, gegen ihre entsprechenden Hülsen isoliert. H ist ein schweres Eichenbrett, auf dem die Träger G montiert sind. An dem Ofen ist auch eine Abstichvorrichtung angebracht, die aber nicht benutzt wurde. Die übrigen Teile des Apparates lassen sich aus der Fig. 96 ohne weiteres ersehen.

Die Darstellung des Cers in größeren Mengen machte es notwendig, daß ein billiges cerhaltiges Produkt auf Cerchlorid verarbeitet wurde. Die Aufschließung der Rohoxyde ist nun nicht so leicht. Die bisher bekannten Verfahren waren teuer und umständlich. Die Verarbeitung der billigen Rohoxyde macht auch insofern Schwierigkeiten, als sie Phosphorsäure enthalten, die unbedingt entfernt werden muß. Es wurde daher zur Darstellung des Cerchlorides der Umweg über das Carbid gewählt. Dieses goldglänzende, von Moissan be-

schriebene Carbid läßt sich leicht in jedem elektrischen Ofen darstellen. Dasselbe wird mit möglichst wenig Salzsäure in Lösung gebracht, welche nach entsprechender Reinigung auf festes Cerchlorid verarbeitet wird.

Das Neodymoxyd braucht nicht im elektrischen Ofen aufgeschlossen zu werden, da es in Salzsäure leicht löslich ist. Doch macht die Gewinnung des wasserfreien Chlorides mehr Schwierigkeiten, da es sehr leicht schmelzbar ist und man beim Abtreiben des Salmiaks sehr vorsichtig sein muß.

Darstellung des metallischen Cers. Es wurde zunächst in einem Apparat gearbeitet, welcher der Fig. 96 ähnlich war, aber ohne Wechselstromkohlen. Es bildete sich Metallschwamm und die Elektrolyse mußte nach kurzer Zeit unterbrochen werden. Der Ofen wurde dann so abgeändert, daß der Kühlmantel nur den oberen Teil des Gefäßes umgab. Mit 30—40 Amp. bei 12—15 Volt wurde bei drei Versuchen 23, 23 und 29 g in schönen kompakten Kugeln erhalten, welche unter einer Mischung von NaCl + KCl über dem Gebläse im Porzellantiegel eingeschmolzen werden konnten. Das Metall enthielt 99,92 % Ce. Das spez. Gewicht ist 6,786. Das Metall ist eisengrau, hat lebhaften Metallglanz und ist etwas härter als Blei. In kaltem Wasser entwickelt es langsam, in heißem Wasser schneller Wasserstoff. Verdünnte Säuren lösen es stürmisch.

Darstellung des Neodyms. Nach einem mißglückten ersten Versuch wurde ein zweiter ausgeführt mit 56 Amp. und 25 Volt am Anfang und 30—35 Amp. und 25—30 Volt zum Ende zu. Die 9 mm dicke Kathode erhitzte sich zum lebhaftesten Glühen. Um den Widerstand und den Schmelzpunkt des Chlorides zu erhöhen, wurde bei dem zweiten Versuch Baryumchlorid von Zeit zu Zeit in kleinen Portionen eingetragen. Beim Zerschlagen der Schmelze fanden sich sieben Metallkugeln im Gewicht von 14,5 g.

Das Neodym ähnelt dem Cer in vieler Beziehung, unterscheidet sich von demselben jedoch schon äußerlich durch seine Farbe; es ist rein silberweiß, besitzt lebhaften Metallglanz, während das Cer eisengrau ist. Die Härte ist größer als beim Cer, auch liegt der Schmelzpunkt bedeutend höher. Es ist duktil und läßt sich zu Blech aushämmern. An der Luft hält es sich weniger gut als Cer, es bedeckt sich schon nach kürzester Zeit mit einer Oxydschicht, welche das Metall vor weiterer Einwirkung schützt, wenn jede Spur von Chlorneodym entfernt worden war. Unter Kalium-Natriumchlorid im Porzellantiegel läßt sich das Neodym nicht zusammenschmelzen, da es bei seinem Schmelzpunkte, der mit Hilfe des gewöhnlichen

Gebläses kaum erreicht wird, mit dem Porzellan unter Bildung von schwarzem Silicid heftig reagiert. Von kaltem Wasser wird es sehr langsam, von heißem schneller angegriffen; fast alle Säuren, auch konzentrierte Salpetersäure, lösen es unter lebhafter Gasentwicklung auf. Kalilauge greift es in der Wärme nicht an.

Darstellung von Cerlegierungen. Verff. haben ferner versucht, Cerlegierungen herzustellen, indem sie Cerdioxyd in Kryolith lösten und so der Elektrolyse unterwarfen. Sie erhielten bei der Elektrolyse ein Metallkorn eisengrau, enthaltend

Si 9,44 %, Fe 15,43 %, Ce 41,81 %, Al 32,94 %.

Das Eisen entstammte der bei dem Versuch benutzten Eisenkathode, das Silicium dem unreinen Handelskryolith. Man kann den Kryolith von Eisen befreien, indem man erst eine Zeitlang elektrolysiert, das Produkt verwirft und die nun siliciumfreie Kryolithschmelze zu den weiteren Versuchen nimmt. Bleilegierungen erhält man leicht, wenn man die Mischchloride der Cererden mit einer Kathode aus geschmolzenem Blei elektrolysiert.

Die Darstellung von Cer in größeren Mengen wurde in dem oben beschriebenen „Wechselstromofen", wie die Verff. ihn nennen, ausgeführt. Das Chlorid wurde mit Hilfe des Widerstandes *W* zusammengeschmolzen. Nachdem derselbe ausgestoßen war, wurde mit 42 Volt und 85 Amp. elektrolysiert. Wegen der Maschine waren Verff. gezwungen, die hohe Spannung einzuhalten. Bei normalem Verlauf ist dieselbe nicht nötig. Die Wechselstromstäbchen wurden während der 6,25-stündigen Dauer nicht angegriffen, der Wechselstrom blieb konstant auf 98 Amp. und 8 Volt. Durch Zusatz von Baryumchlorid wurde der Widerstand der Schmelze reguliert. Trotzdem ergab sich, daß der Regulus kein Baryum enthielt.

Als nach 6¼stündiger Elektrolyse der Apparat auseinander genommen wurde, wurde am Boden ein einziger schöner Regulus von 170 g Gewicht gefunden, was einer Stromausbeute von 35,7 % entspricht.

Erz- und Schwermetalle.

Kupfer.

Erzverarbeitung. — In dem Märzheft Nr. 10 der Zeitschrift für Elektrochemie (1902) hatte Danneel einen Artikel über die Metallindustrie[1] veröffentlicht und in demselben das Höpfnersche

1) Vgl. ferner: Der Großbetrieb 1. 297—299, Die wirtschaftliche Bedeutung der Elektrochemie und Die deutsche elektrochemische Industrie.

Verfahren der Kupferextraktion durch Kupferchloridlösung beschrieben. Das Verfahren wird, wie Danneel selbst erwähnt und wie Dr. L. Höpfner, ein Bruder des Erfinders (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 177, 1902) bestätigt, auf der Papenburger Anlage der Allgemeinen elektrometallurgischen Gesellschaft in der beschriebenen Form nicht mehr ausgeführt. Auf Grund der in Weidenau gemachten Erfahrungen sollen in Papenburg wesentliche Neueinrichtungen getroffen worden sein, ganz besonders, um die rasche Laugerei großer Erzmassen zu ermöglichen.

Welcher Art diese Änderungen sind, ist leider nicht bekannt, L. Höpfner gibt indessen an, daß die Grundlagen des Verfahrens dieselben geblieben seien.

Eine Änderung seines Verfahrens hat sich der inzwischen verstorbene K. Höpfner patentieren lassen. Das Patent (Am. Pat. Nr. 704639 vom 27. Sept. 1899) wurde nach seinem Tode im verflossenen Jahre erteilt. In der Patentschrift führt der Erfinder aus, daß sein Prozeß der Metallextraktion durch Kupferchloridlösung, welche mit Alkalichlorid oder dem Chlorid einer alkalischen Erde gesättigt ist, einige Nachteile habe, welche sich beim jahrelangen Arbeiten nach diesem Prozeß herausgestellt hätten. Diese Nachteile bestanden hauptsächlich darin, daß die Extraktion eine langsame und nicht vollständige war. Man brauchte eine große Anzahl von Laugegefäßen, weswegen die ganze Anlage viel Raum einnahm. Weit bessere Resultate wurden erhalten, wenn anstatt der mit Alkalichlorid oder den Chloriden der alkalischen Erden gesättigten Kupferchloridlösungen solche genommen wurden, welche diese Substanzen nur in geringem Maße enthielten. Dieses hat folgende Vorteile:

1. Kupferchloridlösungen, welche weniger als die zur Sättigung nötige Menge an Chlorid von Alkalimetall oder einer alkalischen Erde enthalten, können konzentrierter an Kupferchlorid gemacht werden.

2. Wenn sie auf 60—100° erhitzt werden, sind sie gute Lösungsmittel für Kupfer, Schwefelkupfer, Silber und andere Substanzen.

3. In heißem Zustande lösen sie Kupferchlorür, Bleichlorid und Chlorsilber leicht auf, welche Substanzen beim Abkühlen teilweise unlöslich werden. Hierdurch ist eine leichte Art der Trennung möglich.

4. Diese Niederschläge können nach der Ausscheidung und entsprechender Reinigung zu Kathodenlösungen zugefügt werden und bilden einen guten Ersatz für dieselben, wenn sie während der Elektrolyse an Metall verarmen.

5. Das feste Kupferchlorür ist, wenn es oxydiert wird, ein gutes Fällungsmittel für Eisen.

6. Die Mutterlauge, welche mehr oder weniger Kupferchlorid enthält, kann entweder wieder für ein zweites Laugen oder in den Anodenabteilungen benutzt werden, wo der Gehalt an Kupferchlorür in Kupferchlorid umgewandelt wird.

7. Der Rückstand (das Erz oder der Stein) enthält nach dem Laugen nur wenig Chloride.

8. Der Laugeprozeß erfordert kleinere Laugegefäße und weniger Zeit, weil eine sehr starke Kupferchloridlösung angewandt wird und nicht alles Kupferchlorid in Kupferchlorür umgewandelt zu werden braucht.

9. Von Lösungen, welche Blei enthalten, wird dieses vollständiger bei der Abkühlung gefällt.

Wenn der Prozeß für Mischungen zur Anwendung kommen soll, welche Zink, Kupfer, Silber, Blei, Eisen und andere Metalle enthalten, so ist es gut, denselben in mehreren Abteilungen auszuführen. Das Erz wird zunächst mit einer warmen Lösung behandelt, welche genügend Kupferchlorid und den richtigen Gehalt an Alkalichlorid enthält, um Blei und Silber zu lösen. Hierbei wird natürlich auch Eisen in Lösung gehen. Bleichlorid und teilweise auch das Silberchlorid werden gefällt durch Abkühlenlassen der Lösung. Das Kupferchlorür wird durch Chlor in Kupferchlorid übergeführt, das Eisen durch Kupferoxychlorid (Cu_2Cl_2O) gefällt und das zurückbleibende Blei durch Zinkoxyd oder Kohlensäure entfernt. Wir haben dann eine Lösung, die kein Blei mehr enthält und zum Teil auch von Silber befreit ist. Diese Lösung wird wieder zum Laugen benutzt, um Kupfer mit dem Zink zusammen zu extrahieren. Es wird indessen meist vorgezogen, eine andere Lösung dazu zu benutzen, die mehr Kupferchlorid enthält. Aus der beim Laugen erhaltenen Lösung wird das Kupfer ebenso wie das Zink elektrolytisch gefällt. Ein Teil des Kupferchlorürs wird durch Abkühlenlassen der Lösung abgeschieden und in Kupferchlorid übergeführt, welches letztere als Fällungsmittel für Eisen benutzt wird.

Unter dem Titel „Studien zur Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden“ hat Egli[1] eine Arbeit veröffentlicht, welche zunächst die elektrolytische Auslaugung von Schwefelverbindungen mit verschiedenen Flüssigkeiten, ferner die Elektrolyse von Kupferchloridlösungen behandelt.

I. Extraktionsversuche. Zu den Laugeversuchen wurde ein künstlich hergestelltes Kupfersulfür verwendet. Die Elektrolyse wurde

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**. Heft 1, 18.

in einem großen Becherglase vorgenommen, während die Elektrode, welche das zu extrahierende Erz enthielt, als Pfeifen- und Korbelektrode zur Verwendung gelangte. Die Pfeife bestand aus einem Glasbecher, in dessen Boden ein Platindraht, in eine Spirale auslaufend, angeschmolzen war. An den Becher war eine Glasröhre angeschmolzen, in welcher sich der stromzuführende Kupferdraht befand. Um das Abfließen der sich im Becher ansammelnden konzentrierten Lösung zu ermöglichen, wurde im Becher unten ein Abzugsrohr angebracht. Bei der Korbelektrode bestand der Korb aus einem Porzellangitter, in welchen eine leitende Stange zur Stromzuleitung hineinragte. Diesen, von Erz umgebenen Elektroden standen solche aus Platin oder Kupfer gegenüber. Anode und Kathode waren durch ein Diaphragma getrennt. Die meisten Versuche wurden in der Pfeife gemacht, wobei kleine Mengen verarbeitet werden konnten. Zu Dauerversuchen wurde die $1/2$ kg Erz fassende Korbelektrode benutzt. Als Elektrolyt wurden Schwefelsäure, Natronlauge und Salzsäure benutzt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

1. Extraktion mit Schwefelsäure. Das Erz war als Anode angeordnet, und es wurde eine Säure benutzt vom spezifischen Gewicht 1,225. Als Stromzuleitung diente bei Benutzung der Korbelektrode ein Bleistab. Nach Beendigung des Versuches wurde der Korbinhalt entleert und durch Schlämmen in drei Teile geteilt, in groben, mittleren und feinen Schlamm. Aus den Analysen, und zwar aus dem Gehalt an gebundenem und freiem Schwefel dieser drei verschieden stark zersetzten Produkte, ergab sich, daß zu Anfang der elektrolytischen Auslaugung nur wenig freier Schwefel gebildet und daß hauptsächlich Sulfür in Sulfid umgesetzt wird nach der Gleichung:



$$Cu_2S + SO_4'' = CuSO_4 + CuS.$$

Erst allmählich findet die Schwefelabscheidung nach folgender Gleichung statt:



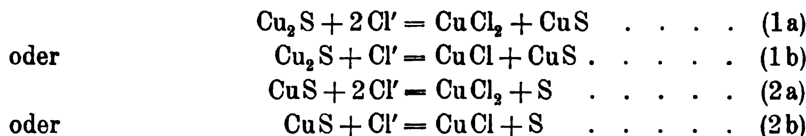
$$CuS + SO_4'' = CuSO_4 + S.$$

Durch den ausgeschiedenen Schwefel entsteht ein Übergangswiderstand. Der Verf. fand, daß eine Oxydation des Schwefels bei technisch denkbaren Stromdichten nicht stattfindet.

2. Extraktion mit Natronlauge. Es wurde Natronlauge benutzt, die $4\,1/2$ normal war. Das Erz wurde als Kathode angeordnet. Hierbei wurden frühere Versuche von Bernfeld (vgl. Jahrb. d. Elektroch. 5. 120) bestätigt. Der Schwefel geht als Ion in Lösung. Es bildet sich Schwefelalkali, während der metallische Bestandteil

als Schlamm zurückbleibt. Während der Elektrolyse fanden nur geringe Spannungsschwankungen statt.

3. Extraktion mit Salzsäure. Das Erz war Anode. Es wurde fünffach normale Salzsäure benutzt. Die Vorgänge bei der Elektrolyse ergaben sich als folgende:



$$Cu_2S + 2Cl' = CuCl_2 + CuS \quad \ldots\ldots \quad (1a)$$

oder

$$Cu_2S + Cl' = CuCl + CuS \quad \ldots\ldots \quad (1b)$$

$$CuS + 2Cl' = CuCl_2 + S \quad \ldots\ldots \quad (2a)$$

oder

$$CuS + Cl' = CuCl + S \quad \ldots\ldots \quad (2b)$$

Durch wiederholte Versuche wurde gefunden, daß trotz des Chlorüberschusses an der Anode neben Kupferchlorid auch Kupferchlorür entsteht und zeigte es sich, daß diese Chlorürbildung bei verschiedenen Stromdichten (3—90 Amp./qcm) und verschiedenen Säurekonzentrationen (0,1 n. bis 10 n.) stattfindet. Der Schwefel des Schwefelkupfers wird durch das Chlor oxydiert nach der Gleichung:



$$S + 4H_2O + 6Cl = H_2SO_4 + 6KCl \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

II. Elektrolyse von Kupferchloridlösungen. Besondere Aufmerksamkeit hat der Verf. auf den zweiten Teil seiner Arbeit — die Elektrolyse von Kupferchloridlösungen — verwandt. Bekanntlich wirkt Kupferchlorid stark lösend auf metallisches Kupfer ein, indem sich Chlorür bildet, welches bei Zusatz von Salzsäure oder Kochsalz zum Elektrolyten von dem letzteren aufgenommen wird. Es wird also von dem durch den elektrischen Strom niedergeschlagenen Kupfer immer wieder ein Teil gelöst. Man kann demnach die „primäre Stromausbeute", die durch Elektrolyse abgeschiedene Kupfermenge nicht bestimmen, sondern nur die „resultierende Stromausbeute, d. h. die Differenz zwischen primärer Ausbeute und wieder gelöstem Kupfer. Der Verf. hat nun mit einem elektrolytischen Apparat gearbeitet, der ihm gestattete, auch annähernd die Menge gelösten Kupfers zu bestimmen. Ferner waren Rührvorrichtungen und Laugenzirkulation vorgesehen, so daß die Einwirkung der verschiedenen Faktoren, welche für die Stromausbeute, die Lösefähigkeit der verschiedenen Kupferchloridlösungen für metallisches Kupfer und endlich den Reinheitsgrad des ausgeschiedenen Kupfers, von Wichtigkeit sind, eingehend studiert werden konnten. Es wurde die Elektrolyse aus heißer Lösung vorgenommen. Kurventafeln veranschaulichen die Versuchsergebnisse. Aufs Einzelne einzugehen, würde uns hier zu weit führen, daher sei nur die am Schluß der Arbeit vom Verf. aufgestellte Zusammenfassung der wesentlichen Punkte wiedergegeben:

1. Die Zirkulationsgeschwindigkeit des Elektrolyten setzt die Stromausbeute in hohem Maße herunter; sie soll also bloß so groß gewählt werden, daß der Elektrolyt seine Zusammensetzung nicht ändert während der Elektrolyse.

2. Ein Gehalt der Lösung an Salzsäure wirkt günstig ein auf die Reinheit des Kupfers, aber er setzt die Stromausbeute kolossal herunter; bei Anwendung von starker Salzsäure beginnt die Stromausbeute wieder etwas zu steigen.

3. Ein Kochsalzzusatz ist von sehr vorteilhaftem Einfluß auf die Reinheit des Kupfers (Chlorürbildung wird unter Umständen ganz vermieden). Die Stromausbeute wird auch vermindert, aber lange nicht in dem Maße, wie durch Salzsäure. Ein starker Gehalt an Kochsalz macht, daß die Stromausbeute wieder ansteigt, das Kupfer scheidet sich rein ab, aber an den Kanten und schließlich auch auf den Flächen bilden sich federige Kupfergebilde.

4. Ein hoher Gehalt der Lösung an Kupferchlorid ist sowohl für die Stromausbeute ungünstig, als auch für die Reinheit des Kupfers, indem die Chlorürbildung hierdurch vermehrt wird. Macht man aber den Gehalt an Kupferchlorid allzu gering (bei unseren Versuchen bei etwa 0,05 Mol pro Liter), so wird das ausgeschiedene Kupfer schwammig.

5. Temperaturerhöhung wirkt sowohl ungünstig auf die Stromausbeute, als auf die Reinheit des Kupfers, doch darf man auch nicht zu tief dabei gehen, da sonst das Kupfer schwammig wird.

6. Vermehrung der Stromdichte läßt die Stromausbeute steigen, da die Löslichkeit des Kupfers in dem Elektrolyten nicht wesentlich davon abhängt. Dies gilt so lange, als das Faradaysche Gesetz für Kupfer noch annähernd erfüllt ist; bei höheren Stromdichten beginnt dann die Stromausbeute zu sinken, indem Wasserstoff an der Kathode abgeschieden wird.

7. Aus einem Elektrolyten von der Zusammensetzung: 0,1 Mol $CuCl_2$, 0,1 Mol KCl und 0,4 Mol NaCl konnte ein Kupferniederschlag erhalten werden von dem Reinheitsgrade 99,90—99,98% Cu.

Keith[1] beschreibt eine Kupferextraktionsanlage für Erze mit 0,5—5% Kupfer, bei welcher das Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt und durch den elektrischen Strom niedergeschlagen wird. Da infolge des Eisengehaltes der Lauge bei der Fällung Ferrisulfat entsteht und diese Lösung wieder zum Laugen benutzt wird, so läuft der Prozeß im wesentlichen auf den Prozeß von Siemens & Halske

1) Electr. Rev. 40. 386 (1902); Ref. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 303 (1902).

heraus. Die Veröffentlichung enthält interessante Details über das Rösten, die Zerkleinerung und Laugerei der Erze.

Die Laugegefäße sind zylindrisch, 30 Fuß im Durchmesser, 6 Fuß hoch und fassen 125—150 t gepulvertes Erz. Als Filterboden dient eine Lage grob zerkleinertes Gestein, hierauf kommt ein Baumwollgewebe. In der Mitte des Bodens der Laugegefäße, von denen es vier gibt, ist ein Rohr für den Abfluß der Lauge angebracht. Man laugt nun so lange, indem man immer wieder frische Lösung durchfließen läßt, bis das Kupfer extrahiert ist. Anfangs ist der Kupfergehalt der abfließenden Lauge groß und sinkt zum Schluß zu. Man nimmt die Laugung in den verschiedenen Gefäßen nacheinander vor, so daß, während von einem Gefäß schwache Lauge abfließt, man von dem anderen starke erhält. Die Lösungen von allen Gefäßen vereinigen sich in einem Sammelbottich und ergänzen sich derart, daß die vereinigte Lauge die für die Elektrolyse geeignete Zusammensetzung hat. Ist die Extraktion erledigt, so wird das erschöpfte Erz durch den Boden des Laugegefäßes entfernt.

Die Fällung durch den elektrischen Strom geschieht in rechteckigen Holzgefäßen, welche zum Schutz gegen die Wirkung des Elektrolyten entsprechend ausgekleidet sind. Sie sind so angeordnet, daß die Lauge von Nr. 1 zu Nr. 2, 3, 4 usf., bis schließlich zu Nr. 128 fließen kann, von welchem letzteren sie dann in ein Sammelgefäß geleitet wird. Die Gefäße sind in sechs Reihen angeordnet; in jeder von diesen Reihen kann die Lauge, gemäß der Schwere, vom ersten bis zum letzten fließen, da die Gefäße terrassenförmig übereinander angeordnet sind. Vom letzten Gefäß der Reihe muß indessen der Elektrolyt bis zum ersten der nächsten Reihe usf. durch eine Pumpe gehoben werden. Die Elektroden in jedem Elektrolysiergefäß sind nach dem Multipelsystem geschaltet, während die einzelnen Gefäße in Serien von 128 angeordnet sind.

Es wird mit unlöslichen Anoden gearbeitet. Um entsprechend der Erschöpfung der Lauge an Kupfer eine abnehmende Stromdichte zu ermöglichen, werden zum Ende zu mehr Elektroden eingeschaltet, während der Strom derselbe bleibt. Diese Anordnung hat sich Keith patentieren lassen (Am. Pat. Nr. 700941 vom 7. Dez. 1901).

Bei einer Lösung von 6 % Kupfer soll die Stromdichte 12 bis 20 Amp. pro Quadratfuß, bei einer solchen von 0,5 % 3 Amp. pro Quadratfuß betragen. Die Spannung beträgt 1,87 Volt pro Gefäß. Anfangs sind die Anoden und Kathoden beide aus Blei. Wenn der Kupferniederschlag die Dicke von Kartonpapier hat, so wird er von der Bleikathode entfernt und die beiden dünnen Blätter, durch Ver-

nieten entsprechend vereinigt, können dann als Kathode ins Bad gehängt werden. Kohlenanoden erweisen sich als nicht praktisch. Bei richtiger Behandlung werden die Bleianoden auch nicht sulfatisiert und soll der Überzug von Bleisuperoxyd nur oberflächlich sein. Der Verf. glaubt, daß nach den gemachten Erfahrungen die Kosten für die berg- und hüttenmännische Verarbeitung einer Tonne nicht mehr als $2^1/_2$ Dollar betragen werden.

Tossizza (D. R. P. Nr. 128486 vom 3. März 1901) hat sich ein Verfahren patentieren lassen, nach welchem die Elektrolyse unreiner Kupfersulfatlösungen unter Benutzung unlöslicher Anoden ohne vorhergehende Reinigung möglich sein soll. Um die Spannung dauernd niedrig zu halten und dadurch die Verunreinigung des niedergeschlagenen Kupfers durch Bestandteile des Elektrolyten zu verhindern, werden unlösliche Anoden benutzt, die sich in Berührung mit schwefliger Säure als Depolarisationsmittel befinden. Man verwendet Anoden aus Kohle und kann die schweflige Säure außerhalb oder innerhalb der Anode, wenn letztere hohl gestaltet ist, einführen, sei es in flüssigem oder in gasförmigem Zustande. Die Elektrolyse muß in der Kälte von statten gehen, um zu verhindern, daß der Niederschlag von der schwefligen Säure angegriffen wird. Es soll auf diese Weise möglich sein, einen Niederschlag reinen Kupfers aus unreinen Lösungen bei Innehaltung einer Spannung von 0,6 Volt zu erzielen.

Vildorola (Engl. Pat. Nr. 7725 von 1901) fällt das Kupfer erst durch Eisen. Das so erhaltene Zementkupfer wird dann als Anode in einem elektrolytischen Bade benutzt. Es braucht nicht in Formen gegossen zu werden, sondern kann direkt in besonders konstruierten Gefäßen anodisch verarbeitet werden.

Die Trennung von Kupfer und Nickel, sowie die Verarbeitung von Kupfernickelstein soll im Kapitel über Nickel besprochen werden.

Raffination. — Die Fortschritte in der Kupferraffination im Jahre 1902 beschreibt Ulke[1], wobei er besonders die Vereinigten Staaten von Nordamerika im Auge hat. Dieses Land liefert ja auch die Hauptmenge des hergestellten Elektrolytkupfers. Die tägliche Produktion an letzterem Produkt beträgt 883 amerikanische Tonnen, wovon auf die Vereinigten Staaten 764 Tonnen oder 86,5 % der Gesamtproduktion kommen. In die noch fehlenden Prozente teilen sich England mit 8,8 %, Deutschland mit 2,75 % und Frankreich mit etwas mehr als 1,6 % von der täglichen Gesamtproduktion der Welt.

1) Eng. and Min. Journ. 75. 408 (1903).

Die Vereinigten Staaten produzieren jetzt jährlich 278860 amerikanische Tonnen Elektrolytkupfer, wobei als Nebenprodukt 27000000 Unzen Silber im Wert von annähernd 13000000 Dollar und mehr als 250000 Unzen Gold im Wert von 5167500 Dollar gewonnen werden. Der Export der Vereinigten Staaten an Kupfer, welches hauptsächlich Elektrolytkupfer war, repräsentierte einen Wert von 45485598 Dollar im Jahre 1902, während im Jahre 1901 nur für 33534899 Dollar Kupfer exportiert wurde. Es sind jetzt in allen Ländern der Welt 33 Kupferraffinerien im Betriebe, wobei die Anlage der Osaka Electrolytic Refining Comp., welche jetzt in Osaka (Japan) errichtet wird, nicht gezählt ist. Ulke macht detaillierte Angaben über die einzelnen Werke Amerikas und der Vereinigten Staaten, indem er das ihm zur Verfügung stehende Material in zwei Tabellen zusammengetragen hat. Wir müssen hier leider auf eine Wiedergabe aus Platzmangel verzichten.

In den Vereinigten Staaten nimmt die Produktion an Elektrolytkupfer enorm zu. Da alles Kupfer vom Oberen See silberhaltig ist, so wird es wohl auch bald auf Elektrolytkupfer verarbeitet werden.

Außer diesen Daten über die Produktion, welche deutlich veranschaulichen, welchen industriellen Wert die elektrolytische Kupferraffination jetzt hat, gibt der vorliegende Artikel auch einiges über Anlage und Betrieb. In einer sehr ausführlichen Arbeit hatte Philipps[1] die für Anlage und Betrieb von Kupferraffinerien wichtigen finanziellen und technischen Fragen besprochen und hierbei Formeln aufgestellt, welche veranschaulichen sollen, in welcher Weise die Größe der Anlage, die Produktion, die Kraft, Stromdichte und die Kosten voneinander abhängig seien. Als Grundlage für dieselben nahm er an, daß die Kraft annähernd proportional der jährlichen Produktion an Elektrolytkupfer und der Stromdichte und ferner die Fläche, welche die Anlage einnimmt, bei einer gegebenen Jahresproduktion umgekehrt proportional der Stromdichte sein müsse.

Ulke ist der Ansicht, daß diese Formeln ohne entsprechende Abänderung für die Vereinigten Staaten nicht angewandt werden können.

Es wird in dem letzteren Lande durchweg mit weit höheren Stromdichten gearbeitet als in Europa. Bei Great Falls in Montana, wo Kupfer mit wenig Silber, Arsen und Antimon bei billiger Wasserkraft verarbeitet wird, soll gutes Kupfer gewonnen werden bei Stromdichten bis zu 45 Amp. auf den Quadratfuß. Die Anoden werden

---

1) The London Electrician **49**. 597, 679, 716, 797, 913 (1902).

jetzt vielfach bis zu 400 amerikanischen Pfunden gegen 180—200 Pfund in früheren Jahren gegossen, weil im Verhältnis weniger Abfall erhalten wird.

Zum Schluß bringt der Verf. noch einige Bemerkungen über die Reinigung der gebrauchten Elektrolytlaugen (Prozeß von Hofmann Min. Ind. Bd. 8 u. 10), über das Bewegen der Elektroden (Metallurgischer Kran von David W. Blair, Am. Pat. Nr. 697788 vom 15. April 1902) und die Vorgänge bei der elektrolytischen Lösung der Kupferanoden, wobei er von dem Vortrag Johnsons und dessen Anschauungsweise ausgeht (Am. Electroch. Society den 16. Sept. 1902).

Bezüglich der Darstellung nahtloser Kupferröhren nach dem Elmore-Verfahren ist eine Neugründung zu erwähnen. Die English Electrometallurgical Company (Engineering **73**. 633, 1902) hat bei Hunslet, Leeds, in Süd-England ein Werk errichtet, welches zur Fabrikation solcher Röhren dient. Dasselbe ist in Verbindung sowohl mit dem Leeds-Liverpool-Kanal als auch mit der Midland-Eisenbahn. Das Kupfer, welches bei der elektrolytischen Fällung benutzt wird, ist sog. blister copper, ein Rohkupfer mit 96% Kupfer. Dasselbe wird zur Entfernung von Arsen und anderen Verunreinigungen in drei Öfen raffiniert. Jeder von diesen Öfen faßt 12 t. Das so raffinierte Kupfer wird in Anoden gegossen, welche noch mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen werden, ehe sie in die Bäder eingehängt werden. Das Gebäude, in welchem die elektrolytische Fällung vorgenommen wird, ist 265 Fuß lang und 200 Fuß tief. Es enthält 216 Bäder, in welchen saure Sulfatlösungen als Elektrolyte benutzt werden. Die Anlage hat ein wöchentliches Durchsatzquantum von 75 t.[1]

Über die deutsche Fabrikation von Elmore-Röhren brachte Danneel[2] in seinem schon oben notierten Bericht einige Mitteilungen. Die Elmores-Metall-A.-G. in Schladern an der Sieg fabriziert nahtlose Kupferröhren und verkupfert gezogene schmiedeeiserne Röhren und eiserne Walzen. Es werden nahtlose kupferne Kondensatormäntel mit Versteifungswulsten von 600—2500 mm Durchmesser, sowie einfache nahtlose Röhren von 3—4000 mm Durchmesser hergestellt. Die Gesamtproduktion soll zurzeit 1200 t pro Jahr betragen. Als Rohmaterial werden Chile Bars usw. bezogen. Der Firma stehen 550 PS. Wasserkraft und 400 PS. Dampfkraft zur Verfügung.

1) Vgl. Ref. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 709 (1902).

2) Von der Elektrochemischen Metallindustrie Deutschlands. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 140 (1902).

Beadle[1] bespricht die Elektrolyse von Kupfernitratlösungen. Aus einer derartigen Lösung mit 360 g Kupfer im Liter kann man einen glatten porösen Kathodenniederschlag mit 400 Amp. pro 1 qm Stromdichte bei guter Stromausbeute erhalten, während man bei Sulfatlösungen nicht höher als 150—200 gehen kann. Das Nitrat ist allerdings teurer als das Sulfat, auch erfordert die erhöhte Stromdichte eine größere elektromotorische Kraft, doch sind die Elektroden weniger als halb so lang in den Elektrolyten, als beim Sulfat, so daß das Kapital schneller umgesetzt wird und außerdem die Ausbeute für einen gegebenen Bodenraum und Inhalt der Gefäße größer ist. Wie beim Sulfat gestattet eine schnelle Zirkulation der Elektrolyten eine stark erhöhte Stromdichte anzuwenden. Bei Raffination von Kupferstein in Nitratlösung wird die Anode im Verhältnis ihres Kupfergehaltes angegriffen und zerstört. Schwefel, Eisensulfid und Eisenoxyd bleiben als nicht zusammenhängende Kruste zurück. In Lösung gehendes Eisen wird bei wenig erhöhter Temperatur als Hydroxyd gefällt und beeinträchtigt nicht die Stromausbeute. Die Lösung des Nitrats kriecht nicht wie die des Sulfats. Verf. hat aus einem Stein mit etwa 30 % Cu sehr zähes und reines Kupfer mit 89 % Stromausbeute erhalten. Wegen des hohen Widerstandes der Steinanode betrug die Spannung 3—4 Volt. Sie könnte aber vielleicht durch bessere Stromzuleitung zur Anode und Befreiung der letzteren von der nichtleitenden Kruste sehr erniedrigt werden. In Pforzheim wird seit einigen Jahren eine Legierung, die 40—50 % Kupfer neben viel Silber und Gold enthält, verarbeitet. Man verwendet als Elektrolyt eine schwachsaure Nitratlösung und soll bei 150 Amp. Stromdichte auf 1 qm 2,5—3 Volt Spannung gebrauchen.

Gold und Silber.

Bezüglich der elektrolytischen Fällung des Goldes bringt die Electrical World and Engineer **39**. 773 (1902)[2] eine kurze Notiz. Kendall[2] hat hiernach auf folgende Art der Goldfällung ein Patent erhalten. Eine schwache Cyanidlauge, welche durch Auslaugen der Golderze erhalten wird, fließt durch eine Schicht, welche, aus harten Kohlestücken bestehend, um eine poröse Zelle angeordnet ist und als Kathode dient. In der Zelle befindet sich eine Lösung von Ätznatron, in welche eine Kohleplatte als Anode hineingehängt ist. Bei Stromdurchgang wird das Gold auf der großen Oberfläche der Kathode niedergeschlagen, während das Anion von der Anodenlösung

1) Electr. Rev. (London) **1902**. Bd. 51; Ref. Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1902**. 37.
2) Am. Pat. Nr. 698292.

aufgenommen wird. Wenn so die Cyanidlösung genügend entgoldet ist, werden die Lösungen aus dem Anoden- und Kathodenraum entfernt. Anstatt der bisherigen als Anode dienenden Platte wird eine Kohlenplatte eingehängt, die erst versilbert und dann mit Graphit bestrichen ist. Als Elektrolyt wird jetzt eine konzentrierte Cyanidlösung benutzt und der Strom in entgegengesetzter Richtung durchgeschickt. Es wird das Gold, welches auf der Kathode in fein verteilter Form niedergeschlagen war, da dieselbe jetzt Anode ist, aufgelöst und in zusammenhängender Form auf einer verhältnismäßig kleinen Oberfläche an der Kathode in der porösen Zelle niedergeschlagen.

Für eine kontinuierliche Cyanidlaugerei hat Irvin[1] einen neuen Apparat resp. eine neue Anordnungsweise vorgeschlagen. Derselbe stellt eine Reihe flacher Gefäße dar. Mit Hilfe einer Transportvorrichtung wird das Erz von einem zum andern transportiert. Das erste Gefäß enthält eine Lösung von Ätznatron. Indem das Erz dasselbe passiert, wird die Säure neutralisiert und das Erz zum Auslaugen vorbereitet. Das letzte Gefäß hat ein Filter, durch welches die erschöpfte Lauge abgezogen wird. In den dazwischen liegenden Gefäßen soll die Extraktion durch Cyanidlauge mit Hilfe des elektrischen Stromes erfolgen, wie es ähnliche Apparate anderer Erfinder auch bezwecken. Das Neue soll hier in der Detailkonstruktion bestehen. Die Transportvorrichtung wird hier im Cyanidgefäß selbst zur Anode des Stromkreises gemacht.

Pape und Henneberg (D. R. P. Nr. 134244 vom 19. Juni 1901) führen eine elektrische Fällung und Amalgamation in der Weise aus, daß die Edelmetalle zunächst aus ihren Lösungen auf einer sich drehenden Kathode niedergeschlagen werden, worauf der Niederschlag durch teilweises Eintauchen der Kathode in Quecksilber ganz oder zum Teil von dem letzteren aufgenommen wird.

Ein allgemein gehaltener Artikel von Molloy behandelt die elektrische Gewinnung von Gold und Silber, ohne wesentlich Neues zu bringen.[2]

Janin[3] hat eine ausführliche Arbeit über die Verarbeitung kupferhaltiger Golderze durch die Cyankaliumextraktion veröffentlicht. Für die Verarbeitung solcher Erze kommen hauptsächlich folgende drei Methoden in Frage:

---

1) Electr. World **39**. 32 (1902).

2) The Electr. Rev. (London) **1902**. Bd. 61, S. 811; Ref. Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1902**. S. 38.

3) Eng. and Min. Journ. **74**. 816 (1902).

1. Das Erz wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um das Kupfer zu extrahieren, dann folgt Auswaschen und Neutralisieren mit kaustischem Natrium und zuletzt wird erst mit Cyanidlösung das Gold extrahiert. Das Verfahren ist umständlich und wenn das Erz Calcium- oder Magnesiumkarbonat enthält, wird viel Säure verbraucht.

2. Scrymgeour hat eine Methode vorgeschlagen, wo das Kupfer aus dem Erz zuerst mit einer Lösung von Cuprokaliumcyanid behandelt wird, um das Kupfer herauszulösen. Hieran schließt sich dann die eigentliche Extraktion des Goldes mit Cyankaliumlösungen an. Genaueres hierüber brachte eine Veröffentlichung im Engineering and Mining Journal 72. 197 (1901), die von Scrymgeour herstammt und irrtümlicherweise dem Übersetzer Janin zugeschrieben wurde.[1]

3. Während diese beiden Verfahren drei oder zwei Operationen nacheinander bedingten, so wird die Extraktion nach dem Vorschlag von Hunt direkt in einer Operation ausgeführt. Das Erz wird mit Cyankaliumlösung, welche mit Ammoniak versetzt ist, direkt gelaugt, wodurch sowohl eine sehr vollständige Goldextraktion, als auch eine Herabsetzung des Cyankaliumverbrauches erzielt werden soll. Anstatt Ammoniak kann auch Ammoniumchlorid oder irgend ein anderes Ammoniaksalz genommen werden, wenn Ätzkalk oder ein anderes Agens zugegeben wird.

Janin schildert nun eingehend dieses Verfahren und berichtet über eine Anwendung desselben auf dem Cyanidwerk in Dale (San Bernhardino County, Kalifornien), wo Golderz derartig unter Ammoniumchloridzusatz entgoldet wird. Während früher pro Tonne Erz 7—8 amerikanische Pfund gebraucht wurden, so setzte die Zugabe von 6 Pfund Ammoniumchlorid pro Tonne bei einer Lösung von 0,15 % Cyankalium den Cyankaliumverlust auf 1 Pfund pro Tonne Erz herunter. 7—8 Pfund Ätzkalk wurden mit dem Erz vermischt, während das Ammoniumchlorid bei der Bereitung der Cyankaliumlösung zugegeben wurde. In Dale wird mit Zink gefällt, obgleich diese Art der Fällung große Nachteile mit sich bringt. Sowohl Janin als auch Scrymgeour empfehlen zur Entgoldung die Anwendung des elektrischen Stromes. Janin schlägt vor, bei der Extraktion nach Hunt oxydierte Bleianoden gegenüber Aluminiumkathoden anzuwenden. Die ersteren werden hergestellt, indem man sie vor dem Gebrauch mit einer Lösung von Kaliumpermanganat behandelt.

---

1) Vgl. dieses Jahrb. 8. 534.

Ein allgemein gehaltener Aufsatz von F. v. Kügelgen behandelt die Fortschritte in der Metallurgie des Goldes der letzten Jahre, wobei auch auf die elektrolytische Goldgewinnung näher eingegangen wird.[1]

In seinem Bericht über die elektrochemische Metallindustrie Deutschlands, den wir schon mehrmals erwähnt haben, gibt Danneel[2] eine Mitteilung des Kgl. Hüttenamts in Friedrichshütte, Oberschlesien, wieder. Hiernach wird in Friedrichshütte nach dem von Hasse[3] früher beschriebenen Verfahren gearbeitet, um die beim Rößler-Edelmann-Prozeß erhaltenen Zinksilberlegierungen zu scheiden. Nur die nachherige Verarbeitung des Silberschlammes soll sich geändert haben, im übrigen ist das Verfahren dasselbe geblieben. Als Anoden dienen Legierungen von 6,3—11,3% Ag, 6—8% Cu, 2—3% Pb, 0,5—1% Ni und Co, 0,25% Fe, 0,5% Al und 81,3 bis 78% Zn. Die Anoden bleiben hängen bis sie zerfallen, der Silberschlamm wird abgekratzt und der unverletzt gebliebene Rest der Legierung wieder zum Plattenguß mit eingeschmolzen. Elektrolyt ist Zinkvitriol, Kathodenstromdichte 80—90 Amp./qm, Spannung 1,25—1,45 Volt. Der Schlamm wird mit verdünnter Schwefelsäure von Kupfer und Zink befreit, der Rest Blei und Silber im Bleiprozeß eingetränkt. Vor der Behandlung mit Schwefelsäure dürfen die Schlämme außer etwas Zink noch 30—50% Ag, 50—30% Cu und 10—15% Pb enthalten. Das Verfahren ist kostspielig und soll aufgegeben werden.

Zink.

Vor der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker (22. und 23. Mai 1902) hielt Borchers[4] einen Vortrag, in welchem er über Arbeiten, die im provisorischen Laboratorium für Elektrometallurgie an der Aachener Technischen Hochschule zum Abschluß gebracht worden sind, berichtete, soweit dieselben die Zinkgewinnung betrafen.

Der Vortragende erwähnt zunächst als Ergänzung die schon früher veröffentlichte Arbeit von Rontschewsky (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 21 u. 29 [1900]) über die Verwertung der anodischen Arbeit bei der Elektrolyse von Zinksulfatlösungen, welche ebenfalls im Aachener Laboratorium ausgeführt wurde, und geht dann über zur

1) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1902. 107.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 140 (1902).

3) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 45. 322 (1897); dieses Jahrb. 4. 293.

4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902. Heft 26, 637.

Besprechung der noch nicht veröffentlichten Methoden. Für dieselben kommen hauptsächlich folgende Rohmaterialien in Betracht:

1. Blendische Bleiglanze, bezw. Mittelprodukte von der Aufbereitung solcher Erze, welche sich auf elektromagnetischem oder mechanischem Wege nicht weiter scheiden lassen. Auch die staubigen Abfälle von der elektromagnetischen Aufbereitung sind hierzu zu rechnen.
2. Schwerspathaltige Zinkblende.
3. Blendische Pyrite.
4. Stark kieselsäurehaltige, arme Zinkerze.
5. Abfälle von der Verzinkerei.

Die verschiedenartige Beschaffenheit dieser Substanzen macht eine verschiedene Arbeitsweise notwendig. Für die beiden ersten Produkte wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: Das pulverisierte Erz, bezw. die Aufbereitungsprodukte werden bei Inbetriebsetzung einer Anlage mit einer verdünnten Salzlösung (Chlornatrium, Chlormagnesium oder dergl.) gemischt, in einer rotierenden Trommel mit Chlor behandelt, wobei die Chloride von Blei und Zink entstehen, während der Schwefel in freiem Zustande ausgeschieden wird. Die Chloride werden ausgelaugt, und aus dem Rückstand kann dann der Schwefel wie bei der Verarbeitung der Sodarückstände durch Verrühren des Schlammes mit Wasser unter 2 Atmosphären Dampfdruck ausgeschmolzen werden. Die Chloridlösungen werden nun vom Eisen befreit, indem man basische Fällungsmittel zugibt. Die so gereinigten Laugen werden zunächst entsilbert und dann eingedampft. Das so fast entwässerte Chloridgemisch wird eingeschmolzen und elektrolysiert. Es kann das Verfahren demnach kurz bezeichnet werden als Chloration in wässeriger Lösung, verbunden mit Laugerei und Elektrolyse der entwässerten Chloride.

Während der Chloration wird die Masse zweckmäßig etwas warm gehalten, wobei eine Temperatur von 30—40° vollkommen genügt. Das Chlor braucht nur unter ganz mäßigem Überdruck in den Schlamm eingeführt zu werden; es löst sich ja sehr leicht in der Lauge und setzt sich mit den Sulfiden um. Bei Verarbeitung eines mechanisch und elektromagnetisch nicht mehr zu scheidenden Zwischenproduktes aus Broken Hill-Erzen wurden bei dieser Chloration, bei welcher nur ein äußerst geringer Chlorüberschuß angewandt worden war, folgende Resultate erhalten, welche in der nachstehenden Tabelle (S. 540) auf 1000 kg verrechnet sind.

Bei diesen Versuchen wurden als Chlorationstrommeln große Glasflaschen benutzt, welche unter Vermittlung von hölzernen Laufrollen durch eine kleine Wasserturbine langsam gedreht wurden. Im

	Blei kg	Zink kg	Silber kg	Schwefel kg
1000 kg Erz enthalten	140	310	0,69	—
Durch Chloration und Laugerei gewonnen . .	140	175	0,11	—
Im Rückstand verblieben	—	135	0,58	115
Nach Extraktion des Schwefels hinterblieb ein Rückstand mit %	—	39,1	0,168	—

Betriebe wird man Chlorationstrommeln bekannter Konstruktion, z. B. eiserne, mit Blei ausgekleidete Trommeln benutzen. Nach diesen Versuchen scheint es, als ginge das Bleisulfid vor dem Zinksulfid in Lösung. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß dies folgendermaßen zu erklären ist: Es wurde bei der Zerkleinerung das verhältnismäßig weiche Bleisulfid auf ein viel kleineres Korn zerkleinert, als die ververhältnismäßig harte und dichte Zinkblende, und die leichtere Löslichkeit des Bleisulfides ist demnach nur auf die günstigere mechanische Beschaffenheit zurückzuführen. Der Chlorationsrückstand enthielt die Zinkblende in einer der staubförmigen Beschaffenheit des Materials gegenüber verhältnismäßig groben Körnung. Eine vollständige Überführung dieses grobkörnigen Teiles der Zinkblende in Chlorid würde eine lange Zeit und einen beträchtlichen Chlorüberschuß erfordern, braucht aber nicht ausgeführt zu werden, da das Produkt direkt auf trockenem Wege weiter verarbeitet werden kann.

Bezüglich der Elektrolyse des erhaltenen Chloridgemisches wird folgendes ausgeführt. Zwei schwierige Punkte der Elektrolyse geschmolzenen Chlorzinks sind die Entfernung der letzten Reste von Wasser aus dem durch Eindampfen erhaltenen Produkte und dann die Wahl des Elektrolysiergefäßes. Was das erstere anbetrifft, so äußert der Vortragende sich dahin, daß man durch den bereits von Bunsen zur Herstellung wasserfreier Metallchloridschmelzen empfohlenen Zusatz von Salmiak die gewünschte Entwässerung während des Verschmelzens schon nahezu erreichen kann, so daß die besonders von Lorenz beobachteten Schwierigkeiten bei Beginn der Elektrolyse in nicht sehr starkem Maße auftreten. Mit dem noch verbleibenden kleinen Wasserreste wird man sich bei einem etwaigen elektrolytischen Betriebe wohl dadurch abfinden können, daß man einen Elektrolysierkessel zur Entfernung der letzten Wasserreste aus dem zur Elektrolyse im übrigen vorbereiteten Salzgemische verarbeiten läßt. Von diesem Apparate aus würden dann die Chloridschmelzen nach Bedarf in die übrigen Elektrolysierkessel übergeführt werden, in denen die Metallabscheidung erfolgt.

Die derart entwässerte Chloridschmelze wurde nun ohne Rücksicht auf die Scheidung beider Metalle elektrolysiert, was zu einer einfachen Lösung der Apparatenfrage führte, denn während Zink bei der elektrolytischen Fällung in eisernen Gefäßen sich sehr schnell mit Eisen legiert, so daß die letzteren stark angegriffen werden und man andererseits ein unreines Zink erhält, findet eine solche Legierung bei Gegenwart von Blei nicht statt. Man kann also eiserne Kessel zur Elektrolyse benutzen, was ja für die technische Durchführbarkeit einer derartigen Arbeitsweise von wesentlicher Bedeutung ist. Man erhält demnach bei der Elektrolyse zwei Legierungen am Boden des Gefäßes ein zinkhaltiges Blei und über demselben ein bleihaltiges Zink. Eine möglichst vollständige derartige Trennung würde man natürlich am besten außerhalb der Elektrolysiergefäße vornehmen, indem man die abgeschiedenen Metalle in einen heizbaren Kessel fließen läßt, in welchem die erste mechanische Trennung erfolgt. Die Weiterverarbeitung beider Produkte erfolgt nach bekannten Methoden des Blei-Silber-Hüttenbetriebes.

Man erhält also bei diesem Verfahren folgende Produkte:

1. Schwefel; 2. der Chlorationsrückstand, bestehend aus einer verhüttbaren, bleifreien, aber silberreichen Zinkblende; 3. Silber; 4. Blei; 5. Zink.

Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich auch die schwerspathaltigen Erze, welche ja meist nicht frei von Bleiverbindungen sind, verarbeiten. Falls sie kein Blei enthalten, könnte man event. die wässerigen Laugen elektrolysieren, oder man stellt festes Chlorzink her, welches auf Zinklegierungen verarbeitet werden kann. Daß ein großer Teil der Blende wie bei den blendischen Bleiglanzen mit den schwerspathaltigen Rückständen verbleiben würde, sei nicht zu befürchten, da bei grobkörniger und sehr dichter Beschaffenheit der Blende eine mechanische Aufbereitung solcher Erze möglich ist, bei sehr feinen Einsprengungen der Blende im Schwerspat aber das Aufschließen auch der Zinkblende durch Chlor ohne Schwierigkeiten vor sich geht.

Für stark kieselsäurehaltige Erze hat Dorsemagen[1] ein Verfahren ausgearbeitet, welches auch patentiert worden ist. Es besteht darin, daß durch Erhitzen im elektrischen Ofen unter Zusatz von entsprechend viel Reduktionskohle zu gleicher Zeit Zink und Siliciumcarbid hergestellt wird (vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 1902, S. 301).

In derselben Weise gelang ebenfalls auf thermoelektrischem Wege die Verarbeitung blendischer Pyrite. Dieselben wurden

---

1) D. R. P. Nr. 182534.

mit quarzhaltigen, bezw. eisenhaltigen Zuschlägen gattiert, daß beim reduzierenden Verschmelzen im elektrischen Ofen das Eisen in Form von Ferrosilicium erhalten wird. Das Zink destilliert natürlich in die Vorlagen über.

Zum Schluß bespricht der Vortragende die Verarbeitung der Verzinkereiabfälle. Dieselbe wurde bisher meist nur bis zur Gewinnung von Zinkchlorid durchgeführt, welches Salz früher, als noch beim Eisenbahnbau fast ausschließlich Holzschwellen benutzt wurden, eine sehr ausgedehnte Verwendung zum Imprägnieren dieser Hölzer fand. Heute dagegen ist der Bedarf an Chlorzink ein wesentlich geringerer geworden, während sich die Abfälle der Verzinkereien jährlich mehren. Eine vorteilhafte Verwendung könnte das Chlorzink zur Herstellung von Legierungen finden, indem man dasselbe gleichzeitig mit Metalloxyden durch Calciumcarbid reduziert.

Bezüglich der elektrolytischen Fällung des Zinks aus Lösungen ist ein neues Verfahren von Mond[1] zu erwähnen. Zweck desselben ist, Zink in fester, gut haftender Form zu erhalten. Der Erfinder benutzt zu dem Zweck als Kathoden rotierende Walzen, welche aufeinander schleifen. Dieselben sind in der Längsrichtung verschiebbar angeordnet. Hierdurch wird neben dem Druck, den die Walzen aufeinander ausüben, noch eine andere reibende oder schleifende Wirkung ausgeübt, so daß der erhaltene Niederschlag gleichmäßig dicht und metallisch wird. Der Abstand zwischen den Walzen kann sich, wie bekannt, der Stärke des Metallniederschlages entsprechend, selbsttätig ändern.

Samuel S. Sadtler[2] hat Versuche gemacht, Zink aus seinen Erzen durch Alkalichloridlösungen zu extrahieren, aus welchen letzteren dieses Metall durch den elektrischen Strom gefällt wird. Bei der Anwendung solcher Extraktionslösungen zum Laugen von Metallen und Metallverbindungen kann man die Metalle, deren Oxyde im Entstehungszustande in Ätzkali löslich sind, von solchen, die nicht löslich sind, trennen. Zwei Schwierigkeiten müssen überwunden werden. Die eine beruht darin, daß die Hypochloritlösung elektrolytisch nicht so stark erhalten werden kann, als zur Herstellung einer konzentrierten Zinklösung, aus welcher Zink in gut regulinischem Zustande elektrolytisch ausgeschieden werden kann, nötig ist. Dieses kann indessen doch erzielt werden, wenn man die Anodenabteilung so anordnet, daß die starke Ätzkalilauge langsam genug

1) The Electro-Met. **2.** 52 (1902), L'ind. électrochimique **1903.** 4; D. R. P. Nr. 134862 vom 9. August 1901.

2) Transact. of Am. Electrochemical Soc. **1902.** 141.

eintritt, um mit dem naszierenden Chlor gleich Hypochlorit zu bilden, oder indem man die Lösung erst mit Metall sättigt und ihr durch Elektrolyse nur soviel entzieht, wie im Laugegefäß auf einmal wieder aufgenommen werden kann.

Die zweite Schwierigkeit liegt in der Bildung von Sauerstoff, welcher einen Stromverlust bedeutet. Dieses kann indessen vermieden werden, indem man einen großen Überschuß an NaCl hat. Eine hohe Stromdichte erhöht wahrscheinlich die Bildung von Hypochlorit.

Bei Verarbeitung von Erzen müssen dieselben als feines Pulver zugegen sein und im Fall des Sulfides muß ein Überschuß an letzterem angewandt werden. Ist dieses nicht eingehalten, so geht nicht nur das Metall, sondern auch der Schwefel in Lösung.

Bei Stromdichten von gegen 50 Amp. auf den Quadratmeter beträgt die Spannung gegen 2,5 Volt. Das Verfahren kann auch für komplexe Erze, wie der Franklinit angewandt werden. Als Diaphragma schien sich am besten Aluminiumsilikat zu eignen.

Was die Darstellung des Zinks auf thermo-elektrischem Wege anbetrifft, so wurde schon das Verfahren von Dorsemagen erwähnt.

Casaretti und Bertani, über deren Reduktionsverfahren wir schon im vorigen Berichtsjahre Mitteilung machten, ist jetzt das deutsche Patent erteilt worden.[1]

Zinn.

Im großen und ganzen gilt für die Zinndarstellung mit Hilfe der Elektrizität auch jetzt dasselbe, was wir im vorigen Jahresbericht gesagt haben.

Die Versuchsanlage der Zinnwerke in Tostedt von Robertson und Bense, welche seit einigen Jahren im Betriebe ist, soll nach Danneel[2] gute Resultate ergeben haben. Dort werden die Zinnschlacken, wie sie bei Verhüttung der Zinnerze erhalten werden, welche das Zinn als Silikat enthalten, elektrolytisch verarbeitet. Der Bau einer größeren Anlage ist beabsichtigt. Näheres über den Betrieb ist nicht veröffentlicht worden.

Über Zinnschwamm und Zinnkristall durch Elektrolyse handelt eine kurze Veröffentlichung von W. Pfannhauser jr.[3] Nach seinen Beobachtungen ist Zinnabscheidung in dickeren Schichten nur möglich bei Anwendung hochkonzentrierter Zinnsalzlösungen, welche

1) D. R. P. Nr. 129889 vom 13. Dez. 1899.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 141 (1902).
3) Ib. 8. 41 (1902).

keine Kationen enthalten, die stark dissoziierende Lösungen um die Kathode bilden können. Es muß ferner dafür gesorgt werden, daß stets genügend Zinnionen resp. Zinnsalz in der Umgebung der Kathode sich befinden und es wird schon aus diesen Gründen die Anwendung kleiner Stromdichten und die gleichzeitige Badbewegung eine Grundbedingung.

Nach dem Verfahren von Bergsoe, welches dem Höpfnerschen Kupferextraktionsverfahren mit Kupferchloridlösung analog ist, werden Zinnerze mit $SnCl_4$ ausgelaugt und das Zinn aus der zinnchlorürhaltigen Lösung mit dem Äquivalent des zweiwertigen Zinns elektrolytisch ausgefällt. Die Laugerei soll schnell von statten gehn.[1]

D. H. Browne und J. M. Neil behandeln zinnhaltige Materialien mit Eisenchloridlösung und fällen aus der so erhaltenen Lösung von Zinnchlorid und Eisenchlorür das Zinn durch den elektrischen Strom mit unlöslichen Anoden.[2]

Blei.

Trotz wiederholter Vorschläge und Versuche, die gemacht worden sind, ist es bis jetzt noch nicht geglückt, den elektrischen Strom mit Vorteil in der Metallurgie des Bleies anzuwenden. Der billige Preis des gewonnenen Produktes und verschiedene andere Faktoren lassen von vornherein die elektrometallurgische Bleigewinnung nicht sehr aussichtsvoll erscheinen. Neuerdings sind indessen wieder in Amerika Versuche in größerem Maßstabe gemacht worden, deren Ergebnisse so günstig sein sollen, daß hiernach sowohl die Frage der Bleigewinnung direkt aus Erzen, als auch die der Bleiraffination auf elektrischem Wege gelöst zu sein scheint.

P. G. Salom berichtete vor der American Electrochemical, Society[3] über ein Verfahren der elektrischen Bleierzverarbeitung, welches von der Electrical Lead Reduction Comp. bei Niagara Falls ausgeführt wird. Der Prozeß ist nun folgender: Das Schwefelblei (Bleiglanz) wird durch die kathodische Wirkung des Stromes zu metallischem Blei reduziert. Das Erz, welches etwa 80 % Blei und Silber in nicht zu berücksichtigender Menge enthält, wird sorgfältig aufbereitet, um die Gangart möglichst zu entfernen, und dann zu einem feinen Pulver vermahlen (40—50 Maschen).

Das letztere wird als Kathode in eine Zelle aus Antimonblei von der Gestalt eines abgestumpften Kegels gebracht, welcher oben

1) Electr. World **39**. 169 (1902).

2) Am. Pat. Nr. 704675; Berg- u. Hüttenm. Ztg.

3) Transact. of Am. Electroch. Soc. **1902**. S. 528; Philadelphia Meeting 3. bis 5. April 1902.

einen Durchmesser von 2 Fuß und am Boden einen von 15 Zoll hat, 6 Zoll hoch und mit einem Flansch versehen ist, welcher auf die nächste Zelle paßt. So können zehn bis zwölf aufeinandergesetzt werden. Die elektrische Verbindung wird durch den Elektrolyten hergestellt, während die einzelnen Zellen voneinander durch einen Gummiüberzug isoliert sind, welcher das Gefäß von innen umgibt, über das obere Ende greift und zu gleicher Zeit gut gegen die elektrolytisch abgeschiedenen Gase abdichtet.

Die Zellen werden mit ungefähr 12 Pfund Erz und ungefähr zu zwei Dritteln mit verdünnter Schwefelsäure beschickt und in Serien von 48 Stück angeordnet. Bei einem Strom von 1 Ampere pro Pfund Erz sind 128—130 Volt erforderlich, d. h. 2,5 Volt pro Zelle. Bei dieser Stromdichte erfordert die Reduktion fünf Tage.

Theoretisch braucht man nur $^1/_2$ PS.-Stunde für 1 Pfund Blei. Bei der praktischen Ausführung hatte man nicht viel mehr Kraft nötig. Da $^1/_2$ elektrische Pferdekraft nur $^1/_8$ Cent bei Niagara Falls kostet, so sind die Kosten für die zur Reduktion verwendete Kraft nicht bedeutend.

Nachdem das Erz fünf Tage dem Einfluß des elektrischen Stromes überlassen worden ist, wird das zurückbleibende, schwammige Blei aus den Zellen ausgeschöpft. Der Schwefel, welcher im ursprünglichen Erz vorhanden war, geht als Schwefelwasserstoff fort. Der Bleischwamm wird gewaschen, um alle Schwefelsäure fortzubekommen, und kann dann zusammengepreßt oder zu verschiedenen Verbindungen des Bleies verarbeitet werden, wozu die Beschaffenheit desselben ihn sehr geeignet macht. Um das Schwammblei in Bleioxyd überzuführen, braucht man $1\,^1/_2$—2 Stunden, in Karbonat gegen 24 Stunden. Es wurde in der Anlage fürs erste nur Bleioxyd dargestellt. Die Herstellung von anderen Bleiverbindungen ist indessen schon in Erwägung gezogen.

Eine große Schwierigkeit wird dadurch gegeben, daß die Reduktion nicht vollständig ist. Der Bleischwamm enthielt oft nur 90 bis 92 % Blei. Durch eine zweite elektrolytische Behandlung kann indessen dieser Mißstand gehoben und die Reduktion vollständig gemacht werden. In den sechs letzten Monaten vom Jahre 1901 wurden 235000 Pfund Bleioxyd dargestellt.

Eine andere Veröffentlichung betrifft die elektrolytische Raffination von silberhaltigem Blei. T. Ulke bespricht im Engineering and Mining Journal **74.** 475 (1902) das Verfahren von Betts, welches auf einer Anlage in Trail (British Columbia) ausgeführt wird. Der Verf. hat dieselbe in Augenschein genommen und gibt an, daß da-

selbst bei einem täglichen Durchsatzquantum von 10 t zurzeit seines Besuches schon neun Monate mit Erfolg gearbeitet worden sei, so daß eine größere Anlage mit einem Durchschnittsquantum von 30 t täglich geplant sei.

Das Verfahren von Betts (vgl. Jahrb. f. Elektroch. 8. 543) besteht darin, daß das Blei aus dem silberhaltigen Metall anodisch extrahiert und an der Kathode wieder gefällt wird, während das Silber mit einer Reihe anderer Stoffe ungelöst zurückbleibt. Benutzt wird ein Elektrolyt, welcher aus einer Fluorsiliciumbleiverbindung besteht. Auf der guten Leitfähigkeit dieser Lösung, sowie der leichten Löslichkeit des Bleies in derselben beruht im wesentlichen der gute Erfolg dieses Verfahrens. Der Elektrolyt wird erhalten, indem man Flußsäure von 35 % HF, welche in Newark zu 3 Cents das Pfund verkauft wird, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und mit gepulvertem Quarz entsprechend der Gleichung:



$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$$

sättigt. Auf 1 Kubikfuß einer derartigen, 20—22prozentigen Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure kommen 6 Pfund Blei. Als T. Ulke das Werk besuchte, enthielt der Elektrolyt 8 % Blei und einen Überschuß von 11 % Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die elektrolytischen Fällungsgefäße, von denen 20 aufgestellt sind, bestehen aus Holz, sie sind mit Teer ausgestrichen und von der Gestalt der Kupfer-Raffinationsgefäße. Die ganze Anordnung der Anlage ist sehr ähnlich wie die der modernen Kupfer-Raffinerien.

Die Anoden bestehen aus dem zu raffinierenden Blei, welches in 2 Zoll dicke Platten gegossen ist von ähnlicher Form wie die Kupferanodenplatten. Anodensäcke, wie bei dem alten Prozeß von Keith, werden nicht angewandt. Die Kathoden bestehen aus dünnen Bleiplatten, die, nachdem sie auf Eisenblech niedergeschlagen worden sind, von demselben abgezogen werden. Die Anoden und Kathoden wurden in einer Entfernung von 1 1/2—2 Zoll in die Elektrolysiergefäße hineingehängt. Der Spannungsverlust pro Zelle beträgt etwa 0,2 Volt, was einerseits verursacht wird durch die gute Leitfähigkeit des Elektrolyten und bis zu einem gewissen Grade durch Anwendung guter, zweckmäßiger Kontakte.

Stromstärken von 10—20 Ampere pro Quadratfuß wurden angewandt, doch hat sich am zweckmäßigsten eine solche von 14 Ampere erwiesen.

Bezüglich des Kraftverbrauches gibt Betts folgende Daten an: Zum Niederschlagen von etwas mehr als einer metrischen Tonne oder

2240 amerikanischen Pfunden braucht man etwa 260000 Amperestunden. Bei einem Spielraum von 0,25 Volt pro Bad würde man also 87 oder rund an der Dynamo 100 elektrische Pferdekraftstunden brauchen. Unter der Annahme, daß für eine Pferdekraftstunde 1,5 und für das Gießen der Anoden und des raffinierten Bleies 60 Pfund Kohle erforderlich sind, brauchte man für 1 t Blei 210 Pfund Brennstoff. Bei einem Preise von 6 Dollar die Tonne Kohle kämen die Kosten für die Raffination nicht über 60 Cents pro Tonne Blei.

Bei diesem elektrolytischen Prozeß von Betts bleiben fast alle Verunreinigungen des Werkbleies als ein mehr oder weniger fest haftender Überzug an der Anode, und nur Zink, Eisen, Kobalt und Nickel gehen in Lösung, falls sie zugegen sind. Es wird daher der Elektrolyt verhältnismäßig rein bleiben, und eine Reinigung desselben braucht nur in langen Zwischenräumen zu erfolgen.

Das auf diesem Wege elektrolytisch gewonnene Blei ist natürlicherweise viel reiner als das auf feuerflüssigem Wege raffinierte und enthält nur Spuren von Wismut, wenn solches zugegen war. Ferner sind auch die Silberverluste lange nicht so große, wie bei dem alten Raffinationsverfahren. Der Anodenschlamm, welcher gegen 8000 Unzen Gold und Silber pro Tonne enthält, wird jetzt auf den Seatle Smelting and Refining Works weiter verarbeitet.

Betts führte einen elektrolytischen Raffinationsversuch aus, bei dem er 2000 g Werkblei mit 98,76 % Pb, 0,50 % Ag, 0,31 % Cu und 0,33 % Sb mit einem Strom von 25 Ampere pro Quadratfuß anwandte, und erhielt:

Raffiniertes Blei mit 99,9971 % Pb, 0,0003 % Ag, 0,0007 % Cu und 0,0019 % Sb und einen Rückstand mit 9,0 % Pb, 36,4 % Ag, 25,1 % Cu und 29,5 % Sb.

550 Pfund Werkblei von der Compania Metalurgica Mexicana mit 0,75 % Cu, 1,22 % Bi, 0,94 % As, 0,58 % Sb und 358,9 Unzen Silber und 1,71 Unzen Gold pro Tonne wurde verarbeitet mit einem Strom von 10 Ampere pro Quadratfuß. Die Analyse des raffinierten Bleies ergab: 0,0027 % Cu, 0,0037 % Bi, 0,0025 % As, 0,0010 % Ag, 0,0022 % Fe, 0,0018 % Zn und 99,9861 % Pb (aus der Differenz).

T. Ulke beschließt seine Ausführungen damit, daß er die Ansicht ausspricht, die Verarbeitung der Anodenschlämme bedürfe noch sehr der Vervollkommnung, trotzdem aber könne schon jetzt dieser neue elektrolytische Prozeß allen, die mit dem Raffinieren von Blei zu tun haben, empfohlen werden, da er gegenüber der bisher üblichen Feuerraffination große Vorteile biete.

Antimon.

Über die elektrolytische Fabrikation von Antimon hat Izart[1] gearbeitet. In einem Bericht darüber verbreitet er sich zunächst über die Prinzipien der elektrolytischen Antimonfällung und geht dann über zur Schilderung von Versuchen, die er gemeinschaftlich mit Thomas ausgeführt hat. Bekanntlich ist ein großer Übelstand bei der Fällung des Antimons aus Laugen, die durch Auflösung des natürlichen Schwefelantimons in Schwefelalkali erhalten worden waren, der, daß sich der Schwefel im Elektrolyten anreichert in dem Maße, wie Antimon niedergeschlagen wird, und daß dann das Metall wieder in beträchtlichem Maße aufgelöst wird. Izart und Thomas fanden nun, daß diese Polysulfidbildung und die dadurch herbeigeführte Wiederauflösung des Antimons dadurch vermieden wird, daß das elektrolytische Gefäß durch ein Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum geteilt wird. Im Kathodenraum befindet sich die Antimonlösung, welche durch Auflösen des Schwefelantimons in Schwefelnatrium erhalten ist, und im Anodenraum eine Lösung von Ätznatron. Es wird noch ein Ammoniumsalz zugegeben, um die Lösung leitfähiger zu machen.

In Cassagnac (Lozère) wird die Antimongewinnung in dieser Art in einer Versuchsanlage ausgeführt. An einer anderen Stelle (L'Électricien **23**. 33 [1902]) beschreibt Izart diese Anlage. Dieselbe ist errichtet ganz in der Nähe des bergmännischen Fundortes vom Antimonerz. An die Beschreibung der Anlage schließen sich theoretische Erörterungen.

Wismut.

Nach Danneel[2] raffiniert die Norddeutsche Affinerie in Hamburg Rohwismut mit 98 % Bi elektrolytisch nach einem eigenen einfachen Verfahren, über dessen Einzelheiten die Firma nichts veröffentlicht hat. Die Stromausbeute ist nahe 100 %. Das raffinierte Wismut wird in Barren verkauft.

Chrom.

Döring hat das Verhalten des auf aluminothermischem Wege hergestellten Chroms eingehend studiert und seine interessanten Resultate veröffentlicht.[3]

---

1) L'Electricien **1902**. 307.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 141 (1902).

3) Journ. f. prakt. Chem. **66**. 65—103.

Le Blanc behandelt die Gewinnung des Chroms auf elektrischem Wege. Die Arbeit ist in Buchform erschienen und geht der Verf. sehr gründlich auf die Patentliteratur ein.[1]

Tantal.

Moissan hatte schon früher durch Reduktion des Neobits mit Kohle ein Gemisch von Tantal und Niob erhalten. Neuerdings (Compt. rend. **134**. 211—215 [1902]) hat er auch Tantalsäure allein reduziert. Die Reduktionsgleichung ist folgende:



$$Ta_2O_5 + 5C = 2Ta + 5CO.$$

Es wurde etwas mehr Kohle genommen, als zur Reduktion nötig war und hierbei ein spröder, glänzender Metallregulus erhalten, der härter als Glas war und 0,5 % Kohlenstoff enthielt. Bei 5 Minuten langem Erhitzen der in Zylinder gepreßten und im Perrotofen vorgewärmten Mischung mit 60 Volt und 800 Ampere im elektrischen Ofen ergab sich eine gesinterte Metallschwammmasse und erst nach 10 Minuten langem Erwärmen ein Regulus, doch war mehr als die Hälfte Tantal verdampft.

Mangan.

Über eine elektrische Mangangewinnung ist nichts wesentlich Neues zu berichten. Im Heräusschen Laboratorium ist nach einer neuen sehr exakten Methode der Schmelzpunkt des Mangans bestimmt worden, wobei als Mittel von sechs Versuchen 1245° gefunden wurde.[2]

Eisen.

Die große Preiserniedrigung des Calciumcarbides, sowie der verhältnismäßig begrenzte Bedarf anderer im elektrischen Ofen herstellbarer Produkte oder Metalle, lassen es begreiflich erscheinen, daß man in neuerer Zeit der elektrischen Eisendarstellung ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt hat. So sind eine Reihe von Verfahren in letzter Zeit zum Vorschlag gebracht worden, über die hier berichtet werden soll.

Zunächst sei des Stassano-Prozesses gedacht, welcher durch Lucchini[3] einer eingehenden Besprechung gewürdigt worden ist. Nach einer allgemeinen Erörterung der elektrometallurgischen Erfindungen, welche dem Stassano-Prozeß vorhergegangen waren,

---

1) Le Blanc, Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Wilhelm Knapp, 1902.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 185 (1902).

3) La Chimica industriale 4. 114, 131 u. 145.

sowie verschiedener für die elektrische Eisendarstellung wichtiger Faktoren, zeigt der Verf., wie sich das Stassano-Verfahren ent-

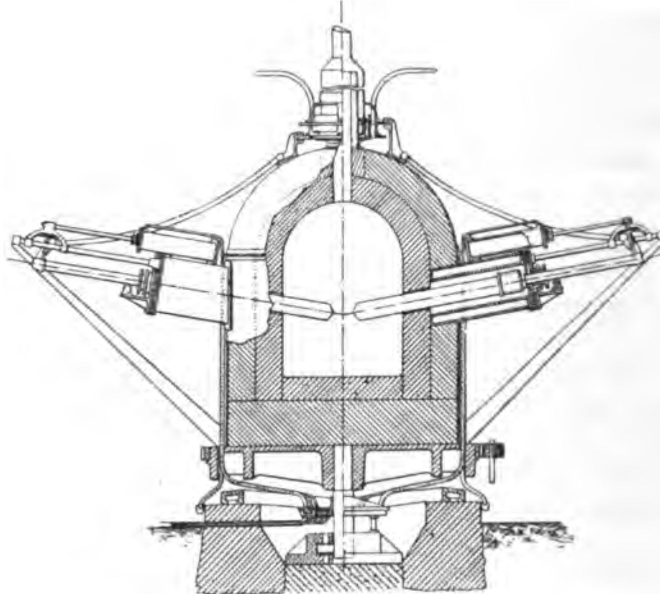


Fig. 97.

wickelt hat und wie der Erfinder veranlaßt worden ist, die Form des Ofens zu ändern. Der hohe schachtförmige Apparat, wie er aus den Veröffentlichungen über diesen Prozeß bekannt ist, hat sich nicht bewährt. Nach vielen Versuchen kam Stassano dazu, mit der alten Ofenform ganz zu brechen und anstatt dessen einen Ofen zu benutzen, wie er durch vorstehende Figuren (97 u. 98) dargestellt wird. Ein weiterer Fortschritt soll dadurch erreicht sein, daß der Ofen drehbar eingerichtet ist, wie Fig. 99 und 100 es veranschaulichen. Der Ofen hat wassergekühlte Elektroden (vgl. Engl. Pat. Nr. 8288 von 1902).

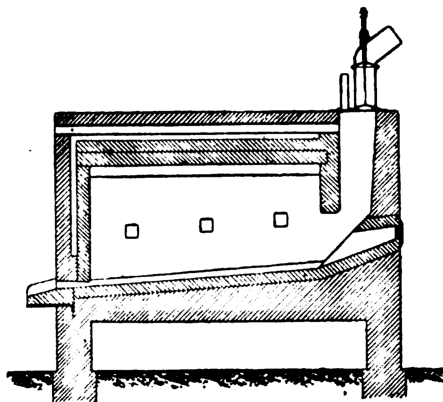


Fig. 98.

Versuche in Darfo haben gezeigt, daß die Qualität der erhaltenen Produkte von besonderer Güte sei. Die Beschickung war folgende:

Eisenerz	1000 g	Kohle	160 g
Kalk	125 „	Pech	120 „

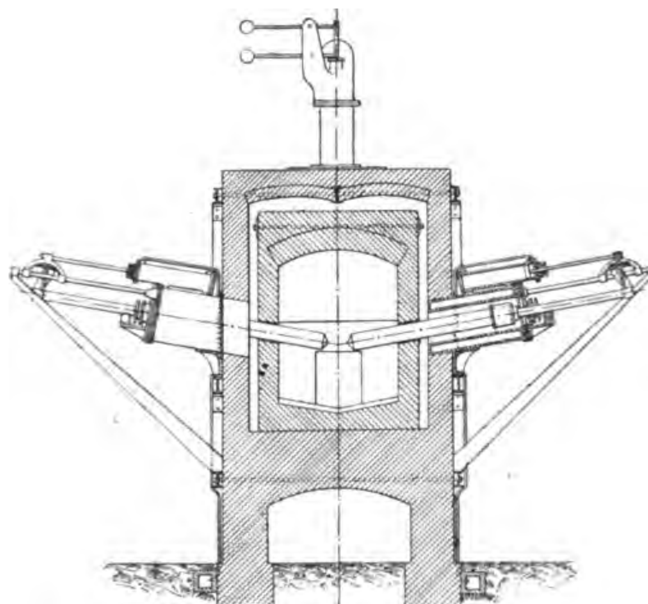


Fig. 99.

Diese Materialien waren folgendermaßen zusammengesetzt:

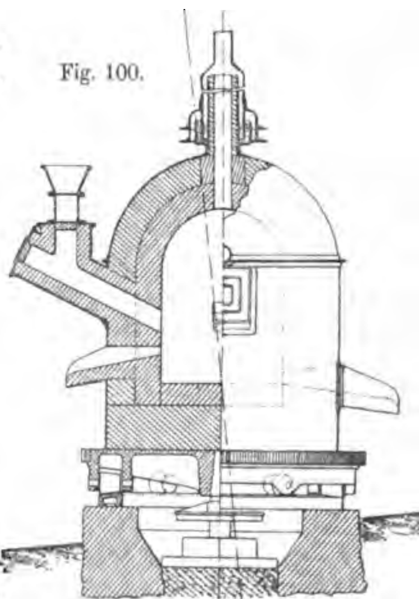


Fig. 100.

Erz

Fe_2O_3	93,02 %	S . .	0,058 %
MnO	0,619 %	P . .	0,056 %
SiO_2	3,790 %		

Kohle

C	90,42 %
Asche	3,88 %
Feuchtigkeit . . .	5,70 %

Pech

Fester C	59,20 %
Kohlenwasserstoffe .	40,50 %
Asche	0,27 %

Kalk

CaO .	51,21 %	Al_2O_3 / Fe_2O_3	0,50 %
MgO . .	3,11 %		
SiO_2 . .	3,90 %	CO_2 .	43,43 %

	Probe I	Probe II	Probe III	Probe IV	Mittel	Mittleres Ausbringen
Fe	99,695	99,647	99,704	99,690	99,684	90,74
Mn	0,068	0,106	0,095	0,109	0,094	84,76
Si	0,021	0,048	0,022	0,028	0,029	98.87
S	0,108	0,075	0,062	0,046	0,061	38,38
P	0,024	0,005	0,025	0,013	0,017	71,42
C	0,084	0,120	0,092	0,113	0,102	82,75

Diese Beschickung wurde elektrisch geschmolzen und die erhaltenen Produkte der Analyse unterworfen. Die Analysen von vier verschiedenen, aus dieser Beschickung hergestellten Proben waren die in vorstehender Tabelle angegebenen.

Zum Schluß seiner Arbeit führt der Verf. noch aus, wie sich die ökonomischen Verhältnisse gestalten, und äußert sich dahin, daß der Stassano-Prozeß in Italien eine Zukunft haben müsse.

Eine Bestätigung dieses Urteils bildet ein Bericht von Goldschmidt[1] über seinen Besuch in Darfo nördlich vom Lago d'Iseo, wo der Stassano-Prozeß in einer Versuchsanlage ausgeführt wird. Der Verf. hatte mehrere Tage Gelegenheit, den Prozeß eingehend zu studieren, sich Proben der benutzten Materialien zu nehmen und sich über das Resultat des Prozesses zu informieren. Er hat selbst in kleinerem Maßstabe mit 1000 Amp. und 80 Volt einen Versuch ausgeführt und es betrug hierbei die Ausnützung der hineingesteckten Kraft (Kohle und Wasserkraft) etwa 70 %. Wenn indessen an der Verbrennungswärme der Kohle keine Verluste angenommen werden, so würde die thermische Ausbeute des elektrischen Stromes etwa 61,3 % von der theoretisch berechneten betragen.

Bei einem Versuch ergaben die Messungen 97 200 Wattstunden = 132,25 PS.-Stunden, wobei 30,8 kg Schmiedeeisen erhalten wurde.

Bei größeren Versuchen sind bessere Resultate zu erwarten. Die Kostenberechnung für 1000 kg Eisen bei einer Anlage von 5000 PS., die in 24 Stunden 30 t Stahl ergibt (es rechnet sich da ein thermischer Nutzeffekt von etwa 66,66 % der Elektrizität aus), stellt sich nach Goldschmidt folgendermaßen, wenn man die italienischen Verhältnisse zugrunde legt.

1600 kg Erz, 15 Lire pro 1000 kg . . . . 24,00 Lire,
Pulverisierung derselben . . . . 4,80 „
200 kg Zuschlag, 5 Lire pro 1000 kg . . . 1,00 „

1) Elektrot. Anzeiger **19**. 3181—3183; Ref. Zeitschr. f. Elektroch. **9**. 128 (1903).

250 kg Holzkohle, 45 Lire pro 1000 kg . .	11,25	Lire,
Pulverisierung der Holzkohle	0,50	„
190 kg Beimengungen, 70 Lire pro 1000 kg .	13,30	„
Mischen des Ganzen	6,75	„
Elektrodenverbrauch 12 kg à 0,30 Lire . .	3,60	„
Unterhaltung des Ofens	12,00	„
Arbeitslohn	6,00	„
Utensilien	3,00	„
Elektrische Kraft, 4000 PS.-Stunden, à 0,0057 Lire[1]	22,80	„
Allgemeine Unkosten	3,00	„
Zusammen	112,00	Lire
Davon ab 900 cbm (à 2 Cent) flüchtige und brennbare Gase	18,00	„
Wirkliche Unkosten à 1 t Eisen	94,00	Lire
	= 75,2	Mk.

Für Deutschland würden sich die Kosten für Erz auf reichlich das Doppelte stellen. Selbst wenn die Pferdekraftstunde bei Benutzung von Hochofengichtgasen mit 1 Pf. berechnet würde, was jedenfalls nicht zu hoch gegriffen ist, so käme die Herstellung einer Tonne Eisen auf 112 Mk. statt 75 Mk.

Eine Darstellung in großem Maßstabe ist in Darfo noch nicht eingetreten, trotzdem schon für die italienischen Stassano-Werke 1 Million Lire verausgabt worden ist. Goldschmidt urteilt indessen günstig über diesen Prozeß.

Unter dem Titel: Die neuere Entwicklung der Elektrometallurgie des Eisens und Stahls hat Marcus Ruthenburg[2] eine Abhandlung veröffentlicht, in der er zunächst die magnetische Aufbereitung von Eisenerzen geringen Gehalts im elektrischen Ofen und ferner die Prozesse von Conley und Harmet zur Darstellung von Stahl direkt aus Erzen bespricht.

1. Die magnetische Aufbereitung geringhaltiger Erze im elektrischen Ofen. Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über die magnetische Scheidung der eisenhaltigen Materialien bespricht der Verf. die Versuche, welche gemacht worden sind, das magnetisch aufbereitete Material zwecks Weiterverarbeitung im Hochofen zu brikettieren und geht dann über zu einer von ihm ausgeführten Methode der Weiterverarbeitung dieses Produktes, wobei die

1) Das Pferdekraftjahr = 40 Lire = 32 Mk.
2) The Elektroch. and Metallurgist 2. 12—20.

Brikettierung umgangen wird. Das pulverförmige Material, das so hoch als möglich angereichert ist, gelangt in einen elektrischen Ofen, dessen Schmelzzone ein magnetisches Feld ist. Da das Erz magnetisch ist, so wird es von dem magnetischen Felde gehalten. Die Pole des letzteren fallen mit den Elektroden des Stromkreises zusammen, so daß das im magnetischen Felde gehaltene Erz die beiden Elektroden elektrisch verbindet und den Erhitzungswiderstand bildet. Die Elektroden werden mit Wasser gekühlt und haben nur den Zweck, den Strom zuzuführen. In dem Moment, wo das Erz zusammenschmilzt, verliert es seinen Magnetismus und fällt aus dem magnetischen Felde heraus, während eine neue Menge Erz seine Stelle vertritt. Das Resultat dieser Operation ist ein zusammengebackenes Produkt von Bohnen- bis Walnußgröße, das fest, hart und dabei porös ist und in seiner Zusammensetzung sich wenig von der des Erzes vor dieser Behandlung unterscheidet, außer daß Feuchtigkeit und die letzten Spuren von Kupfer entfernt sind. Es eignet sich also vorzüglich für die Verarbeitung im Hochofen.

Wenn pulverförmiges Reduktionsmaterial bei dem soeben geschilderten Prozeß zugegeben wird, so erhält man eine zusammengefrittete Masse, bestehend aus Kohlenstaub und Eisenerz, welch letzteres teilweise reduziert ist. Läßt man dieses Produkt nun in eine Grube fallen und dort eine Zeitlang liegen, so wird die Reduktion infolge der im elektrisch erhitzten Material aufgespeicherten Wärme vervollständigt und man erhält ein reduziertes Eisen, welches sich sehr gut im Martinofen verarbeiten läßt. Das schlackebildende Material, welches in geringer Menge beim Eisen bleibt, wirkt zuträglich, indem es das letztere vor Oxydation schützt.

Der Verf. bespricht ferner das Vorkommen von Eisenerzen, welche für dieses Verfahren sich besonders eignen würden — eisenhaltige Sande.

Dieselben kommen an verschiedenen Orten vor, besonders aber erwähnenswert sind die Sande am St. Lorenz-Strom und an der Pacificküste der Vereinigten Staaten, ferner in Westindien und Australien. Sie enthalten meist Titan, welches in Körnern von Ilmenit vorliegt. Wenn letzterer auch magnetisch ist, so läßt er sich doch leicht durch magnetische Aufbereitung vom Magnetit trennen, indem durch entsprechende Wahl der Magnete der schwächer magnetische Ilmenit zurückgelassen werden kann. So können diese Sande sehr hoch an magnetischem Eisen angereichert werden.

Der Kraftverbrauch nach diesem Ruthenburgschen Verfahren soll ein geringer sein.

2. Der elektrische Prozeß von Conley zur Darstellung von Stahl direkt aus Erzen. In dem Ofen von Conley, von dem die Fig. 101 einen Vertikalschnitt darstellt, wird das Erz durch die Berührung mit elektrisch erhitzten Platten geschmolzen. Er ist aus feuerfestem Material gebaut und besteht aus einem Schacht *A*, der nach unten bei *B* verengt ist, und einem Herd *C*. In dem unteren Teil des Schachtes sind die Erhitzungsplatten *D* und rund um den Herd ebensolche Platten *E* angeordnet. Wenn der Strom durch die Platten geleitet wird, schmilzt das Erz im Schacht herunter und gelangt dann auf den Herd, wo es weiter behandelt wird. Durch entsprechende Zuschläge können hier die verschiedensten Produkte des Martinofens erzeugt werden.

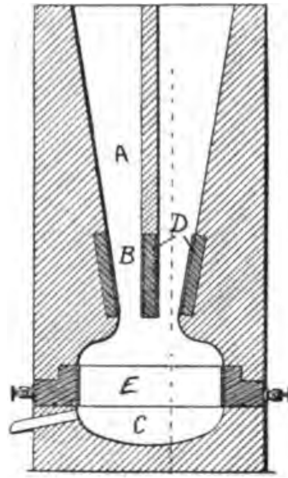


Fig. 101.

Dieser Conley-Prozeß gehört der Electric Furnace Comp., William Street 52 in New York, welche Gesellschaft neuerdings mit einem Kapitale von 200000 Dollar gegründet worden ist. Dieselbe soll im Begriff sein, bei Elisabeth Town eine elektrische Anlage von 8000 P. S. zu errichten. Eine andere Gesellschaft, die Messena Electric Comp., hat sich mit einer halben Million Dollar gebildet, um den Prozeß bei Messena auszuführen.

3. Der Prozeß von Harmet zur Stahlfabrikation direkt aus Erzen. Harmet, Chefingenieur der Gießereien in Forges und der Stahlwerke von St. Etienne, Frankreich, hat einen von ihm erfundenen Schmelzprozeß für Eisenerze in einer Broschüre beschrieben, worüber Ruthenburg in der vorliegenden Abhandlung berichtet. Die ganze elektrische Schmelzanlage besteht aus drei Öfen und wird durch Fig. 102 in einem Vertikalschnitt veranschaulicht.

A ist der Schmelzofen, in welchen das Erz eingeführt wird, welches auf dem geneigten Boden *6* und dem überwölbten Raum *4* durch die von *B* kommenden Gase geschmolzen wird, während die dazu nötige Luft bei *9* eingepreßt wird. Da die Hitze, welche durch diesen Verbrennungsprozeß erzeugt wird, nicht genügt, um das Erz gleichmäßig zu schmelzen, so wird noch ein elektrischer Strom durch die teigförmige Masse vermittelst Kohlenektroden, die am Boden oder anderen Stellen, wie im Schnitt erkenntlich, angeordnet sind, durchgeschickt. Das Erz fließt geschmolzen nach *B*.

Der Ofen *B* ist der eigentliche Reduktionsofen. Hier trifft das von *A* kommende geschmolzene Erz die im Schachte *10* niedergehende Säule von Koks, Holzkohle oder Anthracit. Das Erz wird reduziert, ebenfalls mit Hilfe von elektrischer Erhitzung, da bei *14* und *15* Elektroden eines Stromkreises in den Ofen ragen. Der Schacht ist mit einem Gichtverschluß versehen, so daß die bei der Reduktion entstehenden Gase durch das Erz bei *A* gehen müssen. Die Öffnungen

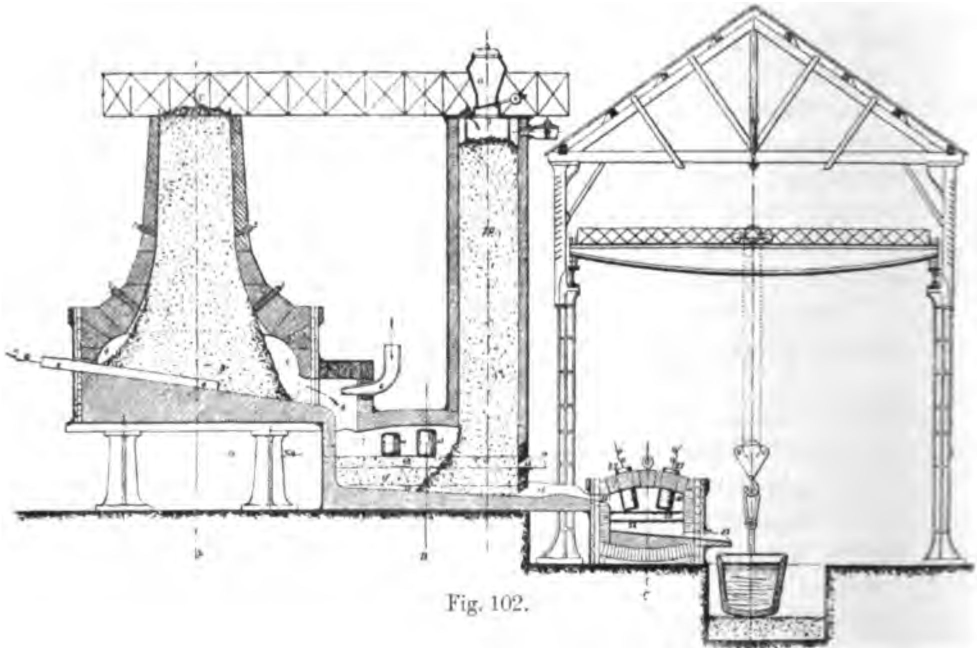


Fig. 102.

12 und *13*, durch welche Metall und Schlacke abfließen, sind so angeordnet, daß das flüssige Material zuerst die Kokssäule passieren muß.

Das Metall fließt von *B* nach dem als „Regulator" bezeichneten Ofen. Dieser letztere soll den Martinofen ersetzen und ist ebenfalls mit elektrischer Erhitzung versehen. Es ist ein zylindrischer Ofen aus Metall, welcher mit feuerfestem Material ausgekleidet ist. Die Kosten der Herstellung einer Tonne Stahl nach diesem Prozeß berechnet der Verf. nach den in den französischen Alpen üblichen Preisen für Kraft und Materialien zu 29,24 Frcs., während dieselben beim Martinprozeß 42,50 Frcs. betrügen.

In einer späteren Veröffentlichung berichtet Harmet[1] über eine Modifikation dieses Verfahrens. Nach derselben wird das Erz

1) Electroch. and Metallurgist 2. 93—96; Ref. in Zeitschr. f. Elektroch. 8. 851 mit Abbildungen.

mit Koks vermengt in einem Schachtofen, der elektrisch geheizt wird, reduziert. Mit diesem Reduktionsapparat ist ein anderer Ofen in Verbindung gesetzt, der durch die von dem ersteren entweichenden Gase geheizt wird und zum Vorwärmen der Beschickung dient. Auch hier wird das Roheisen in einem niedrigen Ofen raffiniert.

Während wir es bei den geschilderten Prozessen von Ruthenburg, Conley und Harmet mehr mit Vorschlägen zu tun haben, über deren Anwendung in der Praxis fürs Erste noch keine Mitteilungen vorliegen, so können wir über verschiedene Versuchsanlagen in Frankreich und Schweden berichten.

Das Verfahren von Héroult (das Metall ist bedeckt von der Schlacke, in welche die Elektroden hineintauchen), über das schon im Jahre 1901 Mitteilungen an die Öffentlichkeit gelangten[1], hat sich, wie zu erwarten war, technisch und finanziell bewährt. Auf der Hütte der Société Electro-Metallurgique in La Praz (Savoyen) wird schon in größerem Maßstabe Werkzeugsstahl von vorzüglicher Qualität dargestellt. Das Verfahren hat demnach das Versuchsstadium schon überwunden.

Die elektrische Stahlfabrikation auf der Hütte von Kerousse bei Hennebont (Morbihan) hat Bertolus beschrieben.[2] Daselbst wird auf einer Hütte der Compagnie électrothermique Keller, Leleux et Cie. nach dem Prozeß von Keller gearbeitet.[3] Es steht daselbst eine Wasserkraft von 550 Pferdekräften zur Verfügung. Nachdem durch Versuche ermittelt worden war, daß die direkte Darstellung von Stahl in ein und demselben Ofen praktisch nicht vorteilhaft auszuführen war, konstruierte Keller zwei Öfen, d. h. es wurde nach altem Muster Reduktion und Frischen in verschiedenen Apparaten ausgeführt. Ein Schachtofen, der in seinem unteren Teil herdförmig ausgebaut ist, dient zur Reduktion der Erze, während etwas tiefer direkt an denselben anschließend ein niedriger herdartiger Ofen angebaut ist. Es fließt so das geschmolzene Roheisen aus dem oberen Ofen direkt in den unteren hinein, wo die Verarbeitung auf Stahl stattfindet.

In den unteren Teil des oberen Ofens reichen vier parallel zueinander angeordnete Elektroden vertikal von oben hinein, derart vereinigt, daß zwei Gruppen zu zwei Elektroden gebildet werden. In der nebenstehenden Fig. 103 sind die beiden Elektroden A und C

---

1) L'Ind. électrochimique 4. 29; dieses Jahrbuch 8. 642.

2) Revue industrielle 25. Oct. 1902, S. 423; L'Eclair. électr. 23. Heft 41, 45—51.

3) Vgl. Engl. Pat. Nr. 24234 vom 28. Nov. 1901.

sichtbar. Dahinter muß man sich die beiden andern denken. Die Sohle des oberen Ofens ist geneigt und wie die Sohle von Martinöfen konstruiert. Beim unteren Raffinierofen reichen die Elektroden ebenfalls von oben vertikal hinein. Die Reinigung und Entkohlung erfolgt unter Zusatz von Schrott oder Erz. Der Ofen hat ebenfalls eine geneigte Sohle.

Nach den Erfahrungen in Kerousse berechnet Bertolus die Fabrikationskosten für die Tonne Stahl zu 90—100 Frcs.

Die Produktion von elektrischem Stahl in Schweden behandelt ein Referat der Electrical Review.[1] Auf einer Versamm-

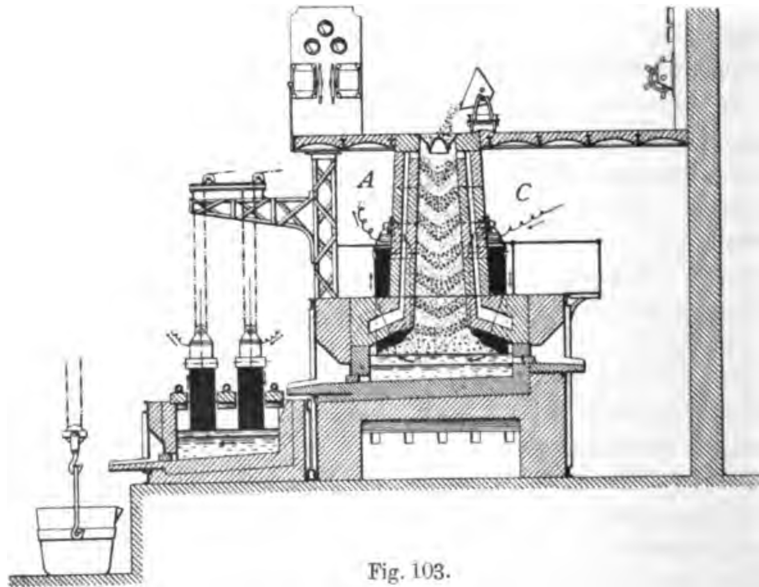


Fig. 103.

lung der Eisenhüttenleute in Jernkontoret in Schweden machten die Ingenieure Kjellin und Benedicks interessante Mitteilungen über die elektrische Stahlproduktion in Gysinge, worüber Konsul Bergh berichtet. Auf den Rat von Kjellin beschloß Benedicks 1899 den ersten elektrischen Ofen ohne Elektroden in Gysinge zu errichten. Ende Februar 1900 war der Ofen fertig. Der erzeugte Stahl war von ausgezeichneter Qualität. Das Problem war technisch gelöst, aber nicht ökonomisch. Eine Dynamo von 78 Kilowatt lieferte nicht mehr als 270 kg Stahl in 24 Stunden. Im Ofen war nicht mehr Raum als für 180 kg. Ein größerer Ofen wurde errichtet im November 1900, welcher es ermöglichte, 600—700 kg Stahl in

1) Electr. Rev. (New York) **41**. 112 (1902).

24 Stunden zu schmelzen. Später (1901) wurde mit einer Turbine von 300 Pferdekräften elektrische Kraft erzeugt für einen Ofen, der 1800 kg faßte. Die Produktion soll zum mindestens 1500 t im Jahr betragen. Die Qualität des so erzeugten Stahles ist eine ausgezeichnete, was Festigkeit, Dehnbarkeit, Zähigkeit und Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung anbetrifft. Der Grund, weswegen dieser Stahl in gewissen Eigenschaften sich so unterscheidet von andern Stahlsorten, soll die Abwesenheit von Gaseinschlüssen sein. Die Herstellung von Legierungen dürfte keine Schwierigkeiten darbieten. Chromstahl und Wolframstahl, welche in Gysinge hergestellt wurden, zeigten gute Eigenschaften. Letzterer soll sich besser als permanenter Magnet eignen, wie gewöhnlicher Wolframstahl. Mikroskopische Untersuchungen zeigten, daß zwischen Gysingestahl und Tiegelstahl kein Unterschied besteht.

Eine Ergänzung hierzu bildet ein Artikel von Becker[1], welcher dieses eigenartige Schmelzverfahren auf Grund ihm von Kjellin selbst zur Verfügung gestellter Daten einer eingehenden Besprechung unterzieht. Becker nennt Kjellin als Erfinder. Das Engl. Pat. Nr. 18921 von 1900 lautet auf den Namen von Benediks, während derselbe Ofen Gegenstand des amerikanischen Patentes Nr. 682088 vom 3. Sept. 1901 von Kjellin ist. Der Ofen arbeitet ohne Elektroden. Man geht aus von Roheisen und es werden in diesem Material durch einen Elektromagneten Induktionsströme erzeugt, so daß es zum Schmelzen kommt. In der Fig. 104 ist der Ofen schematisch dargestellt. Ein ringförmiger Hohlraum *aa*, dessen Seiten und Boden aus feuerfesten Steinen gebaut ist, bildet die Ofenkammer, welche durch die Platten *bb* geschlossen ist. In der Mitte dieses Ofens befindet sich ein Kern *c*, bestehend aus voneinander isolierten Eisenplatten. Dieser Kern ist umgeben von einer Spule *dd*, welche umwickelt ist mit isoliertem Leitungsdraht und nach der andern Seite

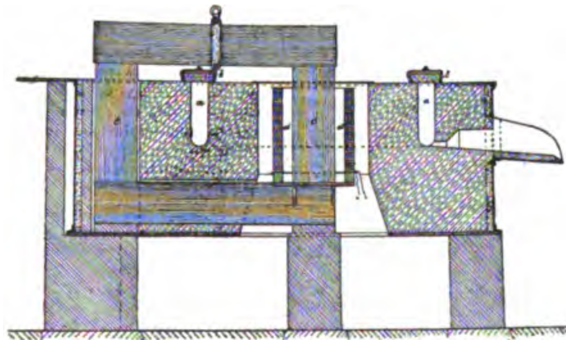


Fig. 104.

1) L'Ind. électrochimique 1903, März, S. 9.

des Ofenringes verlängert ist zu einem Rechteck. Die Drahtenden der Spule *dd* sind mit den Polen der Dynamo (Wechselstrom) verbunden. Geht Strom durch die Spule, so entsteht im Eisen, das den ringförmigen Ofen füllt, ein Induktionsstrom. Da nur ein Ring vorhanden ist, so ist der induzierte Strom ungefähr gleich dem Strom der Dynamo multipliziert mit der Zahl der Windungen der Spule *bb*. Die Spannung nimmt ungefähr in demselben Maße ab, wie die Stromintensität wächst. Man kann demnach schwache Ströme bei hoher Spannung benutzen und wird trotzdem im Ofen starke Ströme bei schwacher Spannung erhalten.

Theoretisch beträgt die zum Schmelzen und Überhitzen von 1 kg Stahl nötige Wärmemenge 370 Kalorien. Demnach kann man theoretisch mit einer Kilowattstunde 2,34 kg Stahl schmelzen, da 1 Kilowattstunde 860 Kalorien entspricht. Da der Materialverlust ungefähr 4 % beträgt, so müßten theoretisch auf 1 Kilowattstunde 2,2 kg kommen.

Der zuletzt gebaute Ofen in Gysinge lieferte bei 165 Kilowatt in 24 Stunden 4100 kg Stahl, welcher aus Roheisen und Abfalleisen (riblons) hergestellt war. Demnach kämen auf die Kilowattstunde praktisch 1,03 kg oder die Ausbeute beträgt 47 % von der theoretischen entsprechend 53 % oder 87,5 Kilowatt Verlust. Da nun gefunden worden ist, daß die elektrischen und magnetischen Verluste 8,25 Kilowatt betragen, sind die thermischen Verluste 87,5 — 8,25 = 79,25 Kilowatt.

Ohne nun die Dimensionen des Ofens zu verändern, könnte man eine Kraft von 370 Kilowatt benutzen, wobei die elektrischen und magnetischen Verluste 12,4 Kilowatt betragen, während die thermischen Verluste dieselben blieben, da der Ofen derselbe und die Temperatur des Eisens dieselbe geblieben ist. Die Verluste wären demnach $79,25 + 12,4 = 91,65$ Kilowatt, was einer Ausbeute von $\frac{370 - 91,65}{370} \times 100 = 75\,\%$ gleichkommt. Die Produktion betrüge dann $0,75 \times 2,2 =$ **1,65** kg pro Kilowattstunde. Der Ofen, welcher gegenwärtig in Gysinge gebraucht wird, würde, wenn er mit 370 Kilowatt arbeiten könnte, 14 t Stahl in 24 Stunden liefern.

Diese Zahlen gelten für den Fall, daß Roheisen kalt in den Ofen kommt, wird es dagegen schon geschmolzen eingegossen, so stellen sich die Verhältnisse natürlich bedeutend günstiger. Becker berechnet dann für die Kilowattstunde eine Produktion von **1,6** kg Stahl, wenn mit 165 Kilowatt und eine von **2,55** kg, wenn mit 370 Kilowatt gearbeitet wird.

Nach Angaben von Kjellin gilt für die Kosten der Fabrikation von 1 t Stahl in Gysinge gegenwärtig:

Reparatur und Ingangsetzen des Ofens	12,80 Frcs.,
Arbeitskraft	10,50 „
Rokillen	1,40 „
Verschiedene Materialien	0,30 „
Summa	25,05 Frcs.

Hierzu muß der Preis für Roheisen und Eisenschrott, sowie die Kosten für die Kraft dazu kommen. Nimmt man die Pferdekraft zu 50 Frcs. an, so käme die für die Herstellung einer Tonne Stahl erforderliche Kraft auf 10,20 Frcs.

Nickel.

Die Gewinnung des Nickels und Kupfers aus Erzen, welche diese Metalle gemeinschaftlich enthalten, resp. aus dem Kupfernickelstein mit Hilfe des elektrischen Stromes ist eines der interessantesten und wichtigsten Probleme der Elektrometallurgie. In dem Maße, wie die Förderung von Erzen, die Nickel und Kupfer enthalten, zugenommen hat, mußte auch die Lösung dieser Frage an Bedeutung gewinnen.

In einem Vortrag vor der American Electrochemical Society berichtete T. Ulke[1] über ein neues Verfahren, das er in Vorschlag gebracht hat. Nach einer kurzen übersichtlichen Schilderung der früheren Vorschläge von André, Basse und Selve, Ricket, Höpfner, Classen, Borchers, Frasch und Brown geht Ulke näher auf sein Verfahren ein, welches er gegenüber den andern als besonders praktisch hervorhebt. Dasselbe besteht darin, daß die aus dem Kupfernickelstein hergestellte Kupfernickellegierung — am geeignetsten ist eine solche von 80% Cu und 20% Ni — als Anode in ein Bad mit saurem Elektrolyten gehängt wird. Um nun die Elektrolyse kontinuierlich vornehmen zu können, wird periodisch entsprechend der Anreicherung des Elektrolyten an Nickel ein Teil desselben herausgenommen, während als Ersatz dafür eine saure Kupfersulfatlösung zugegeben wird. Der herausgenommene Teil des Elektrolyten wird auf chemischem Wege von Kupfer getrennt, während das dabei erhaltene Nickelsalz in ammoniakalischer Lösung elektrolysiert wird. Bei der praktischen Durchführung werden Sulfatlösungen und Bleianoden angewandt. Um auch hier ein kontinuier-

1) Refining composite metals by T. Ulke. Transact. of the Amer. Electrochem. Soc. 1. 95 (1902); Amer. Pat. Nr. 694964 vom 4. März 1902; Canad. Pat. Nr. 75192 vom 18. März.

liches Arbeiten zu ermöglichen, wird in dem Maße, wie der Elektrolyt an Nickel ärmer wird, ein Teil der Lösung herausgenommen, um hiermit neue Mengen des ammoniakalischen Elektrolyten herzustellen, während an Stelle dessen Nickelsulfat zugegeben wird.

Diese Art der Scheidung will T. Ulke auch für andere Metalllegierungen, wie Kupfer — Kobalt, Kupfer — Zink und Kadmium — Zink, anwenden.

Während bei diesem Verfahren die Fällung des Nickels aus ammoniakalischer Lösung für die Praxis wohl nicht sehr anzuempfehlen ist, da das Arbeiten mit solchen Laugen in einem praktischen Betriebe manches Nachteilige hat, so ist die von Ulke gewählte Arbeitsweise bei der Trennung von Kupfer und Nickel jedenfalls sehr richtig. Nicht verständlich ist es aber, worin das Patentfähige des Verfahrens bestehen soll. Die Trennung des Kupfers von Nickel in saurer Lösung ist an und für sich nicht neu, denn schon in der deutschen Patentschrift von André im Jahre 1877 ist dieser Vorschlag gemacht worden. Daß während der Elektrolyse bei einem fortlaufenden Betriebe entsprechend der Verarmung an Kupfer eine Kupferlösung zugegeben und dementsprechend ein Teil des Elektrolyten entfernt wird, ist eigentlich zu selbstverständlich um daraufhin ein Patent beanspruchen zu können. Wohlwill (vgl. Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 284, 1902) hat schon 1901 nach diesem Prinzip gearbeitet, ebenso E. Günther, der auch schon im Frühjahr 1901 mit Erfolg derart Kupfer und Nickel getrennt hat, wovon sich zu überzeugen Referent Gelegenheit hatte.

Günther[1] hat im Borchersschen Laboratorium in Aachen über die Verarbeitung von kupfer- und nickelhaltigen Magnetkiesen gearbeitet und seine Erfahrungen als Doktordissertation zum Druck gebracht.

Ein Erz wurde auf eine Legierung verschmolzen, welche 26,43 % Cu, 50,18 % Ni und 21,23 % Fe und im übrigen Schwefel und Kohlenstoff enthielt. Diese Legierung wurde als Anode in einem sauren Bade verarbeitet. Der Elektrolyt war eine saure Kupfersulfatlösung von 17,5° Bé und enthielt 38,4 g Cu und 62,7 g freie Schwefelsäure im Liter. Er erhielt ein Kupfer mit 99,97 % Cu. Aus den angestellten Versuchen zieht er folgende Schlüsse: „Eine Kupfer-Nickel-Eisenlegierung vorliegender Zusammensetzung kann als Anode im regelmäßigen Betriebe verwendet werden. Man erhält dabei ein

1) Verfahren zur Gewinnung von Kupfer und Nickel aus kupfer- und nickelhaltigen Magnetkiesen. Doktordissertation. E. Günther, Berlin. Buchdruckerei von Schade, 1903; ausführliches Referat Zeitschr. f. Elektroch. 9.

Elektrolytkupfer bester Qualität. Es ist notwendig, den Kupfergehalt im Bade nicht wesentlich unter 1% sinken zu lassen, wenn man, was ja in vieler Beziehung vorteilhaft ist, mit hohen Stromdichten (200 qm) arbeiten will. Die letzten Reste des Kupfers sind aus der Lauge auf chemischem Wege zu entfernen. Der Kupfergehalt der Legierung genügt nicht, den Bedarf für das an der Kathode niedergeschlagene Metall zu decken, die Differenz muß also dem Bade stetig zugefügt werden. Es kann dieses in Gestalt einer Lauge sein, die reich an Kupfer ist, nebenbei aber mit Eisen und Nickel verunreinigt sein kann. Eine solche Lauge ist bei vorliegendem Verfahren unschwer betriebsfähig herstellbar. Um einer Anreicherung an Schwefelsäure entgegenzuwirken, wird man dieser Lauge einen entsprechend geringeren Säuregehalt geben.“ Über die Entfernung der letzten Reste Kupfer aus den bei der Elektrolyse erhaltenen Laugen hat Günther eingehende Versuche gemacht. Er hält die Fällung durch Schwefelwasserstoff für das beste Verfahren. Um das Eisen vom Nickel zu trennen, wandte er die von Borchers in Vorschlag gebrachte Scheidung als Nickelammoniumsulfat an und teilt einige beachtenswerte Beobachtungen über diese Methode mit.

Der wichtigste Teil der Arbeit ist indessen der letzte, welcher über die Gewinnung des Nickels aus dem erhaltenen Nickelsalz handelt. Der Verf. versuchte zunächst, das Nickelammoniumsulfat unter Verwendung unlöslicher Anoden zu elektrolysieren, wobei er verschiedene Elektrolyte anwandte. Bei Zimmertemperatur wurden keine günstigen Resultate erzielt, indem kein gutes Nickel erhalten wurde.

Wenn bei 70° gearbeitet wurde, mit einem Elektrolyten von Nickelammoniumsulfat mit 0,3% Essigsäure, Bleianoden und Nickelkathode, so wurde schönes Nickel erhalten. Bei einer Stromdichte von 200 Amp./qm betrug die Spannung anfangs 3,5 Volt, stieg aber bald bei einer Versuchsdauer von 8—10 Stunden auf 5—6 Volt.

Auch war die Stromausbeute eine wenig zufriedenstellende. Als großer Nachteil für die technische Ausführung der Elektrolyse erweist sich die geringe Löslichkeit des Nickelammoniumsulfats. Bei Zimmertemperatur läßt sich eine konzentrierte Lösung eben auf 1% Ni anreichern. Es kann aber nicht vorteilhaft sein, mit einem Elektrolyten von geringem Nickelgehalt zu arbeiten, weil dann die Gefahr naheliegt, daß sich neben den $Ni^{\cdot\cdot}$-Ionen auch die positiven Dissoziationsprodukte anderer anwesender Salze am negativen Pol abscheiden und die Stromausbeute in bezug auf Nickel eine geringe wird. Das Nickelammoniumsulfat zeigt, selbst bei einem Gehalt von

nur 1 % Ni, im Elektrolyten Neigung, auszukristallisieren. Günther hält daher dieses Salz zur elektrolytischen Nickelfällung nicht für geeignet.

Die hohe Spannung wird wohl durch folgendes bedingt sein: Es wird Bleisuperoxyd gleichzeitig mit Bleisulfat niedergeschlagen. Das erstere, welches wohl gut leitet, aber sehr fest an der Anode anhaftet, wird nun das schlecht leitende Bleisulfat einschließen, wobei sich eine dichte Kruste von hohem spezifischen Leitungswiderstande bildet.

Um eine erfolgreiche Elektrolyse vorzunehmen, muß daher die Bildung einer solchen Kruste verhindert werden. Außerdem ist es aus praktischen Gründen wünschenswert, als Elektrolyt die Lösung eines Nickelsalzes zu benutzen, welches als leicht löslich die Herstellung einer an Nickel reichen Lauge gestattet und welches nicht wie Nickelammoniumsulfat das Bestreben hat, bei geringen Temperaturschwankungen auszukristallisieren.

Es muß also, wenn das Nickelammoniumsulfat vorliegt, dieses Salz in schwefelsaures Nickeloxydul übergeführt werden, wobei man aus wirtschaftlichen Gründen versuchen muß, das Ammoniak wieder zu gewinnen. Dieses ist möglich, wenn man das Salz mit Ätzkalk oder Natriumhydroxyd der Destillation unterwirft.

Die erstere Bedingung, die Vermeidung der Krustenbildung, konnte unter Anwendung von Bleianoden eingehalten werden, wenn man durch Wahl eines entsprechenden Elektrolyten im Anodenraum die unlösliche Anode gewissermaßen in eine lösliche umwandelte.

Demnach wurde also weiter mit löslichen Anoden gearbeitet. Für die Art und Weise der Verwirklichung dieses Problems dienten als Vorbild die Arbeiten von Lukow[1] und Rontschewsky.[2]

Die anodische Arbeit des Stromes wird zunutze gemacht, indem man an der Anode als Elektrolyt das Lösungsgemisch zweier Salze anwendet, von denen das eine unter dem Einfluß des elektrischen Stromes auf die Metallelektrode lösend einwirkt, während das andere die so neugebildete lösliche Metallverbindung fast im Augenblick des Entstehens wieder zersetzt unter Bildung eines unlöslichen Salzes und Regenerierung des Lösungsmittels. Die anodische Arbeit kann demnach zur Gewinnung unlöslicher Metallsalze ausgenutzt werden, die als Farbstoffe Verwendung finden können. Im vorliegenden Falle, wo an der Kathode aus dem Nickelsulfat das

1) D. R. P. Nr. 91707/12 vom 4. Dez. 1894.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 7. 21; 29.

Nickel niedergeschlagen werden mußte, bedingte die Arbeitsweise die Einrichtung von Diaphragmen, da im Anoden- und Kathodenraum verschiedene Elektrolyte zirkulieren müssen. Während der Elektrolyt im Kathodenraum immer aus dem Nickelsalz bestehen muß, kann derselbe im Anodenraum wechseln und ist abhängig von der Natur der Anode.

Bei den Versuchen bestand der Elektrolyt des Kathodenraums aus einer Nickelsulfatlösung, die durch Schwefelsäure schwach angesäuert war (0,03—0,06 % freie Schwefelsäure). Als Kathode diente ein Nickelblech. Es wurde unter Anwendung von Blei-, Kupfer- und Zinkanoden gearbeitet, wobei unter Benutzung verschiedener Lösungs- und Fällungsmittel verschiedene Farbstoffe als Nebenprodukt erhalten wurden, während das Nickel als fester, guter Niederschlag bei guter Stromausbeute und nicht hoher Spannung erhalten wurde. Das erhaltene Nebenprodukt war aber in allen Fällen in irgend einer Beziehung mangelhaft. Günther glaubt, dieses auf die Versuchsbedingungen zurückführen zu müssen. Da dieselben (hohe Stromdichte und hohe Temperatur) aber im Interesse der Nickelfällung beibehalten werden müssen, so scheint es, daß auf diesem Wege gute anorgische Farbstoffe nicht hergestellt werden können.

Es mußte also so vorgegangen werden, daß man die löslichen Anoden und entsprechend das Lösungsmittel im Anodenraum beibehielt, die Fällung aber außerhalb des Bades vornahm.

Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, waren nun zum Teil durchaus erfolgreich.

Bei Verwendung von Bleianoden diente als Lösungsmittel Natriumchlorat, wobei als lösliches Bleisalz chlorsaures Blei entstand. Außerdem bildete sich an den, den Anoden zugekehrten Außenwänden der Tonmembranen Bleisulfat, welches dort als dichte Schicht filzartig sich festgesetzt hatte. Man erhielt also das Blei teilweise als Chlorat, teilweise als Sulfat. Das erstere wurde außerhalb des Bades in Chromat umgesetzt, wobei der Elektrolyt regeneriert wurde. Das Sulfat läßt sich ebenfalls leicht in chromsaures Salz überführen nach der Gleichung:



$$PbSO_4 + Na_2CrO_4 = PbCrO_4 + Na_2SO_4.$$

Die Reaktion erfolgt leicht und bei gewöhnlicher Temperatur. Das chromsaure Salz ist von sehr guter Beschaffenheit, von schöner Farbe und ausgezeichneter Deckkraft. Durch einen wechselnden Zusatz von Alkali (NaOH) kann man leicht verschiedene Nuancen herstellen.

Die Spannung schwankte zwischen 3,5—4 Volt bei 400—500 Amp./qm Stromdichte und 60—65°. Die Nickelausbeute war über 90%, sobald die Stromdichte von 400 Amp./qm nicht überschritten wurde. Das Nickel war gut.

Bei entsprechenden Versuchen mit Zinkanoden, wobei als Material Handelszink benutzt wurde, dienten als Lösungsmittel Natriumsulfat und Chlornatrium. Zinksalz diffundierte wohl nach dem Kathodenraum, aber nur in geringen Mengen. Der elektrolytische Nickelniederschlag enthält kein Zink. Laugenzirkulation im Anodenraum ist empfehlenswert. Die erhaltene Zinklauge muß sorgfältig gereinigt werden, falls man einen reinen Farbstoff erzielen will, bildet aber dann ein geeignetes Rohmaterial, sowohl zur Erzeugung von Zinkweiß, als von Lithopone. Die Stromdichte betrug 350—400 Amp./qm bei 65°, 2,4—2,6 Volt und 91—93% Stromausbeute.

Bei Benutzung von Kupferanoden wurde ebenfalls als Lösungsmittel Natriumsulfat und Chlornatrium angewendet. Hier diffundierte nun das gelöste Kupfersalz teilweise nach dem Kathodenraum, wobei auch Kupfer gleichzeitig mit dem Nickel niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag an der Kathode war schwarz und schwammig.

Bei den geschilderten Versuchen wurde zusammen auf zwei Kathodenplatten etwa 1000 g Nickel niedergeschlagen. Die Dicke des Nickelniederschlages betrug bei beiden 10 mm, an den Rändern bis 15 mm. Die Analyse des Metalles ergab 99,90% Ni, daneben Spuren von Eisen, Kupfer und etwas Rückstand.

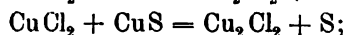
Durch diese Ausarbeitung scheint uns das Problem der Nickel-Kupferscheidung gelöst zu sein. Während die Trennung des Kupfers vom Nickel dieselbe ist wie bei Ulke, so gestattet das Verfahren von Günther auch eine elegante und einfache Art der Fällung des Nickels bei verhältnismäßig geringem Kraftaufwande und sehr vollkommener Stromausnutzung, da mit der Anwendung löslicher Anoden zugleich mit dem Nickel wertvolle anorganische Farbstoffe gewonnen werden.

Höpfner (Am. Pat. Nr. 704640 vom 27. Juli 1900) hat folgendes Verfahren zur Extraktion von Kupfer und Nickel aus Mischerzen vorgeschlagen. Die Erze oder Steine werden zunächst einem oxydierenden Rösten unterworfen, um Eisen in Eisenoxyd und so weit als möglich Kupfer in Kupfersulfat überzuführen, während Nickel teilweise auch in Sulfat übergeführt wird, zum größten Teil aber als Nickelsulfid zurückbleibt. Das geröstete Erz wird dann gemahlen und mit Wasser gelaugt, um das Kupfersulfat zu extrahieren. Das letztere wird durch Zusatz eines Alkalichlorides wie Kochsalz in

Kupferchlorid umgesetzt, welches schließlich in Kupferchlorür übergeführt wird, sei es durch schweflige Säure oder unzersetztes Nickel- oder Kupfersulfid des Erzes oder Steines nach den Gleichungen:



$$2\,CuCl_2 + NiS = Cu_2Cl_2 + NiCl_2 + S;$$



$$CuCl_2 + CuS = Cu_2Cl_2 + S;$$



$$2\,H_2O + 2\,CuCl_2 + SO_2 = H_2SO_4 + 2\,HCl + Cu_2Cl_2.$$

Die freie Säure, die sich nach letzterer Gleichung bildet, ist wertvoll, um Kupferoxyd und Nickeloxyd aufzulösen, welche während des Röstens sich gebildet haben sollten. So kann durch jede Methode einzeln oder durch beide zusammen Kupferchlorür gebildet werden.

Die Lösung wird dann vom Rückstand entfernt und das Kupferchlorür entweder ganz oder teilweise durch Abkühlenlassen gefällt, während die Lösung, wenn sie nicht zu viel Alkalichlorid enthält, nur sehr geringe Mengen Cu_2Cl_2 aufnimmt und praktisch nur $NiCl_2$ und Alkalisulfat enthält, welches letztere durch Abkühlen entfernt werden kann. Die Lösung kann nun wieder zum Laugen benutzt werden; das Kupferchlorür wird wieder gefällt und die Lösung so an Nickel angereichert.

Hat man schließlich eine Lösung erhalten, die an Nickelchlorid und Alkalisulfat angereichert ist, so wird dieselbe von Kupfer, Eisen und Sulfat durch chemische Mittel gereinigt und die so erhaltene Lösung wird entweder der Elektrolyse unterworfen oder aber es wird das Nickel als Oxyd gefällt.

Das Kupferchlorür, welches als Niederschlag beim Abkühlen erhalten wird, kann nach entsprechender Reinigung elektrolytisch verarbeitet werden oder das Kupfer wird als reines Oxyd gefällt.

Allgemeines.

Von allgemeiner gehaltenen Abhandlungen seien hier noch die nachstehenden erwähnt. Wir können auf die einzelnen nicht näher eingehen und müssen daher auf die Originale verweisen.

Danneel hat für die Deutsche Export-Revue einen Artikel über die Metallindustrie Deutschlands veröffentlicht, wovon in der Zeitschr. f. Elektroch. 8. 137 ein Auszug erschien. Wir hatten Gelegenheit, darauf mehrfach einzugehen.

Eine sehr ausführliche Arbeit von Philipp behandelte die Metallraffinerie, wobei der Verf. hauptsächlich die Kupferraffinerie im Auge hat.[1]

---

1) Electrician 49. 597, 679, 719, 797, 913.

Richards beschreibt in einer sehr interessanten Abhandlung die elektrochemischen Betriebe, welche am Niagara errichtet worden sind. Die Zahl und die Verschiedenartigkeit der Anlagen veranschaulichen es deutlich, welche Bedeutung diese Wasserkraft für die elektrochemische Industrie gewonnen hat.[1]

Hutton behandelt im Electrician **50**. Heft 9, S. 349 die Fortschritte in der elektrochemischen Industrie und im Engineering[2] zusammen mit Petaval die Elektrochemie der hohen Temperaturen, wobei er elektrische Öfen für experimentelle Zwecke sowohl als für den Betrieb im großen beschreibt.

Deutsche Patente.

a) Elektrometallurgische.

Barnes, Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte bilden. Nr. 130049 vom 23. Jan. 1900, Kl. 12h.

Bremer, Verfahren zum Löten und Schweißen von Metallen mittels elektrischen Lichtbogens. Nr. 134706 vom 28. Juli 1900. Die Elektroden sind imprägniert mit Salzen der alkalischen Erden oder von Kieselsäure.

Casoretti und Bertani, Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Zink. Nr. 129889 vom 13. Dez. 1899.

Darmstädter, Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt aus schwefelhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten. Nr. 132205 vom 19. Sept. 1899. Verschmelzen der sulfidischen Erze mit Oxyden, die sich mit Schwefelmetallen umsetzen, im elektrischen Ofen.

Davis, Verfahren zum Kohlen der Oberfläche von Eisen- und Stahlgegenständen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Nr. 134356 vom 12. Nov. 1901.

Dorsemagen, Verfahren zur Verarbeitung von zink- und kieselsäurehaltigen Stoffen. Nr. 128535 vom 25. Dez. 1900.

Edsen u. Wildermann, Elektrolytische Zersetzung von Lösungen mit Quecksilberkathode. Nr. 130118.

Frasch, Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen. Nr. 131415 vom 18. Dezember 1900. Vgl. dieses Jahrb. 8. 554.

Gronge, Elektrischer Ofen z. Schmelzen von Eisenschwamm. Nr. 139077 vom 19. März 1902.

Hall, Verfahren zur Herstellung reiner Tonerde aus Bauxit. Nr. 135553 vom 15. August 1900.

Henneberg u. Pape, Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen. Nr. 134244 vom 19. Juni 1901.

Minet u. Neuburger, Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Öfen. Nr. 133495 vom 20. Juni 1900.

The Pittsburgh Reduction Comp., Verfahren zur Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. Nr. 133909 vom 24. April 1901.

Mond, Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink. Nr. 134862 vom 9. August 1901.

Tietgens, Verfahren zur Verarbeitung von Karnallit. Nr. 129864 vom 16. April

1) Electr. Ind. **1**. 23 u. 49.

2) Engineering **74**. Heft 1929, 824—830.

1901, Kl. 121. Bergmännisch gewonnener Karnallit wird verarbeitet, indem man ihn mittels magnesiumsulfathaltiger Lauge bei einer zwischen 65° und 105° C. liegenden Temperatur löst, um die Bildung von schwerlöslichem Kaliummagnesiumsulfat zu verhindern.

de Torrès y Quevedo, Verfahren zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. Nr. 137259 vom 7. März 1901.

Tossizza, Elektrolytische Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen. Nr. 128486 vom 3. März 1901.

Simon, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Eisen, Mangan oder Ferromangan. Nr. 131414 vom 4. Dez. 1900. Vgl. dieses Jahrb. S. 550.

Società Italiana Di Applicationi Elettriche, Verfahren zur Gewinnung von Metallen, deren Verwandtschaft zu Chlor geringer ist, als die des Natriums aus oxydischen Erzen. Nr. 133508 vom 9. Sept. 1901.

Sörensen, Löten von Aluminium. Nr. 131159 vom 13. April 1901.

b) Die für die Elektrochemie beachtenswerten Patente aus dem Gebiet der allgemeinen Metallurgie.

Armstrong, Zinkschachtofen mit gekühltem Gestell. Nr. 132139 vom 14. Sept. 1900.

Atkins, Verfahren zur Chlorierung von Erzen und Metallen. Nr. 130050 vom 10. April 1901.

De Bechi, Verfahren zur Entzinkung und weiteren Verarbeitung sulfidischer Mischerze in einem ununterbrochenen Arbeitsgang. Nr. 133321 vom 24. Juni 1900.

Berg, Verfahren zum Zähemachen von Aluminium-Silber-Legierungen. Nr. 132612 vom 5. April 1901. Zusatz von 0,1—1% Magnesium.

Biewend, Destillationsverfahren zur Gewinnung von reinem, insbesondere zinkfreiem Kadmium. Nr. 132142. Oxydische Kadmiumverbindungen werden durch Stoffe, wie Eisenkarbonat, Mangankarbonat, Eisen usw. bei Rotglut reduziert, ohne daß Zinkoxyd zersetzt wird.

Bretnacher, Verfahren zur Amalgamation goldhaltiger Erze, Schlämme usw. Nr. 136160 vom 19. Sept. 1900.

Bull u. Watling, Verfahren zum Gewinnen von Gold aus Seewasser. Nr. 129870 vom 1. Febr. 1900, Kl. 40a. Fällen des Goldes durch Kalk, sich daranschließend event. Amalgamation.

Chasseau u. Mourlon, Aluminiumlegierung mit überwiegendem Gehalt an Aluminium. Nr. 133910 vom 17. Sept. 1901.

Chemische Fabrik Innerste-Thal in Langelsheim, Verfahren zum Aufschließen von zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. Nr. 128919 vom 11. Dez. 1900.

Chemische Fabrik Innerste-Thal in Langelsheim, Verfahren zur Gewinnung von Chlorbaryum aus Rückständen, wie sie beim Abtreiben des Zinks aus mit Kalk und Kohle versetzten baryumhaltigen Kupferschlacken verbleiben. Nr. 129063, Kl. 12m vom 25. Nov. 1900. Behandeln mit Chlormagnesium in bestimmter Menge.

Chemische Fabrik Marienhütte in Langelsheim im Harz, Verfahren zur Aufschließung von zink- und baryumhaltigen Bleischlacken. Nr. 133687 vom 20. Okt. 1901. Zusatz zum Patent Nr. 112018.

Chemische Fabrik Innerste-Thal in Langelsheim, Verfahren zur Gewinnung von Zinksulfid aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. Nr. 137801 vom 4. März 1902.

Clancy u. Marsland, Verfahren zur Abkürzung der Röstzeit für zinkhaltige sulfidische Mischerze. Nr. 133805 vom 5. Jan. 1901.

Clancy u. Marsland, Verfahren zur Abkürzung der Röstzeit für sulfidische

Mischerze durch Zusatz von Bleisulfat. Nr. 135181 vom 1. März 1901.

Cohu u. Geisenberger, Verfahren zum Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Salzsäure erhaltenen Chloride durch Abkühlen. D. R. P. Nr. 128918 vom 14. Sept. 1900.

Cohu u. Geisenberger, Verfahren zum Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfate durch Abkühlen. Nr. 129900 vom 17. Februar 1901. Zusatz zu Nr. 128918.

Cyanid-Gesellschaft m. b. H. in Berlin, Cyanidlaugerei von Erzen. Nr. 138867 vom 2. August 1901.

Doelen, Reduzieren von Metalloxyden durch Brenngase. Nr. 10454 vom 12. Febr. 1900.

Eulert, Laugeverfahren für Wismuterze. Nr. 130963 vom 12. Dez. 1900. Auslaugen der zerkleinerten Erze mit einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure, Salpeter und einer Chlorverbindung (Kochsalz).

Firma Th. u. Ad. Fredercing, Leipzig, Apparat zum unterbrochenen und stufenweisen Konzentrieren und Destillieren von Flüssigkeiten. Nr. 132577 vom 25. April 1901.

Germot u. Fiéret, Verfahren zur Überführung von Metallsulfiden in Sulfate durch Behandeln mit Ozon oder ozonisierter Luft. Nr. 137160 vom 7. Febr. 1901.

Goldschmidt, Verfahren zum Vereinigen metallischer Körper von beliebigem Querschnitt. Nr. 136142 vom 5. April 1901.

A.-G. für Zinkindustrie, vorm. Grillo, Oberhausen und Schröder, Düsseldorf, Verfahren zur Herstellung poröser Metallmassen für katalytische Prozesse. Nr. 128554 vom 2. April 1901.

Haber u. Savelsberg, Verfahren zum Polen von Blei, Kupfer und anderen Metallen mittels Wasserdampf. Nr. 133975 vom 17. Febr. 1901.

Hall, Gewinnung reiner Tonerde aus Bauxit und ähnlichem Material auf nassem Wege. Nr. 138219 vom 15. Aug. 1900. Dem alkalischen Extraktionsmittel wird gebrannter Kalk zugegeben, wodurch die Bildung von kohlensaurem und kieselsaurem Natrium verhindert wird.

Herter, Verfahren zum Raffinieren und Gießen von Zink. Nr. 132141 vom 13. April 1901.

Hewitt u. Coe, Verfahren zur Herstellung einer annähernd aus gleichen Mengen bestehenden Blei-Kupferlegierung. Nr. 132070 vom 10. April 1901.

Hopkins, Darstellung möglichst kohlenstofffreier Metalle, Metalloide oder deren Verbindungen auf schmelzflüssigem Wege. Nr. 138808 vom 11. Nov. 1900. Raffination der kohlenstoffhaltigen Metalle in der Weise, daß man sie hocherhitzt durch eine ebenfalls erhitzte Schicht desselben Oxydes hindurchstreichen läßt, wobei der Kohlenstoff durch den Sauerstoff des Oxydes oxydiert wird.

Hopkins, Verfahren zur Beseitigung des Bleies aus bleioxydhaltigen Zinkdämpfen, welche durch Destillation bleihaltiger Zinkerze in Retorten durch Erhitzen mit Kohle erhalten werden. Nr. 137005 vom 18. Sept. 1901. Filtration der Dämpfe durch ein weißglühendes Kohlefilter.

The International Metal Extraction Comp. in Denver, Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation. Nr. 129437 vom 8. Jan. 1901, Kl. 40a. In den Erzbrei wird während der Amalgamation neben Ammoniak Bromgas eingeführt.

The International Metal Extraction Comp., Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation. Nr. 131606 vom 8. Jan. 1901. Zusatz zu Nr. 129437.

The intractable ore treatment Comp., London, Verhüttung von

arsen-, antimon- und tellurhaltigen Erzen. Nr. 132138 vom 23. März 1900. Zusatz zu Nr. 132138.

Jordan, Amalgamiervorrichtung mit rotierenden Tellern bezw. Schalen zum Schleudern des mit Quecksilber und Wasser gemischten Arbeitsgutes. Nr. 135778 vom 20. Nov. 1900.

Kirkpatrick-Picard, Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen. Nr. 133688 vom 17. Juli 1902. Das Erz wird ungeröstet mit kohlenstoffhaltigen kokenden Körpern und oxydischen Produkten, wie Kalk- und Eisenoxyd, zu Briketts gepreßt, welche der Destillation unterworfen werden, wobei Zink abdestilliert.

Knudsen, Verfahren zur Verarbeitung roher sulfidischer Erze in ununterbrochenem Betriebe. Nr. 133908 vom 20. März 1901. Öfen mit starkem Futter. Rösten ohne Brennstoff.

Lange, Verfahren zum Löten von Aluminiumgegenständen mittels einer Aluminiumzinklegierung. Nr. 132985 vom 30. Jan. 1900.

Martino, Verfahren zur Trennung der Edelmetalle von Arsen, Antimon, Tellur usw. Nr. 135904 vom 27. Sept. 1901. Erhitzen der Erze im Muffelofen mit Baryumsulfocarbid, dann Auslaugen.

Meurer, Herstellung von Metallsulfaten aus Metallsulfiden. Nr. 135182 vom 25. Dez. 1901. Zusatz zu Patent Nr. 120822 vom 10. Mai 1898.

Pape u. Henneberg, Verfahren zum Auslaugen von Erzen durch Vermahlen in einer Lösungsflüssigkeit. Nr. 129584 vom 23. Jan. 1900, Kl. 40a.

Pape u. Wittor, Verfahren zur Abröstung von fein zerkleinertem Sulfiderz. Nr. 131886 vom 8. Febr. 1900.

Pape u. Witter, Verfahren zur Abröstung von fein zerkleinertem Sulfiderz. Nr. 132409 vom 21. April 1901. Abrösten bei hoher Temperatur in einem mit vorgewärmter Luft beschickten Verbrennungsraum.

Perron, Auslaugen armer sulfidischer Nickelerze. Nr. 137006 vom 29. Nov. 1901. Das rohe Erz wird mit Schwefelammonium behandelt.

Van der Ploeg, Antimonlaugerei mit Sulfiden oder Polysulfiden des Calciums und Magnesiums. Nr. 138198 vom 22. Juni 1901. Vollständige Extraktion des Antimons dadurch, daß gleichzeitig mit den Calcium- resp. Magnesiumsulfiden Ätzkalk zugegeben wird.

Pohlé u. Croasdale, Röstverfahren zur Abscheidung von Metallen aus Erzen in Form flüchtiger Haloide oder Oxyhaloide. Nr. 135057 vom 23. Dez. 1900.

Pruszkowsky, Verfahren zur Herstellung von Legierungen der Metalle der Eisengruppe mit Aluminium. Nr. 132794 vom 9. Mai 1901.

Pruszkowsky, Verfahren zur Herstellung von leicht schweißbarem und härtbarem Kobaltstahl. Nr. 130686 vom 30. Juli 1901. Zusatz eines Metalles der Chromgruppe oder auch von Titan.

Rübel, Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit des Aluminiums. Nr. 131517 vom 12. Febr. 1901.

Rübel, Phosphor-Aluminiumlegierung, Verfahren zum Gießen. Nr. 134582 vom 17. August 1901.

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Verfahren Karnallit auf natürlicher Lagerstätte zu lösen. Nr. 135722 vom 8. Juli 1900.

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Verfahren zum Lösen von Karnallit auf natürlicher Lagerstätte. Nr. 138562 vom 25. Sept. 1900.

Scheidel, Verfahren zum ununterbrochenen wiederholten Laugen und Waschen von mit gleichzeitiger Aufgabe von Lauge aufs feinste vermahlenen Erzen. Nr. 130826 vom 1. März 1901. Besonders eingeschaltete Filtervorrichtungen.

Schmitz, Verfahren zum Konzentrieren und gleichzeitigen Zerlegen von Lösungen in ihre Bestandteile. Nr. 135831 vom 11. August 1901. Gefrierverfahren,

bei welchem zugleich eine Luftseparation vorgenommen wird.

Siemens u. Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Elementen der Itteritgruppe. Nr. 135058 vom 17. Febr. 1901. Zusatz zu Patent Nr. 133958.

Siemens u. Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. Nr. 133958 u. 133959 vom 31. Juli 1900 ab.

Siemens u. Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, Verfahren der trockenen Sulfatisierung von Magnesium, Nickel, Kupfer in Erzen, welche diese Metalle in oxydischen, kiesel- oder kohlensauren Verbindungen enthalten. Nr. 130298 vom 2. März 1901. Es wird bei 500—1000° erhitzt und ein erwärmtes trockenes Gemisch von SO_2 und Luft über das Erz geleitet.

Siemens u. Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, Sulfatisierung von Erzen. Nr. 138261, Zusatz zu Patent Nr. 130298.

Società di Monteponi in Turin, Aufschließen von gemischten Sulfiderzen. Nr. 137769 vom 18. Juni 1901. Auslaugen mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei auf 1 Mol. Metallsulfid 2 Mol. H_2SO_4 kommen.

Van de Stadt, Löten von Aluminiumteilen miteinander oder mit anderen Metallen. Nr. 137413 vom 16. Dez. 1898.

Sulfides Reduction (New-Process), Verarbeitung von Flugstaub. Nr. 128534 vom 13. Febr. 1900.

Thofern u. de St. Seine, Verfahren zur Behandlung von Kupfersteinen und Schwarzkupfer. Nr. 137892 vom 10. Juni 1900. Ein Gemisch von Luft, Wasserdampf und Sand wird auf eine Stelle eines Flammofens geblasen, wodurch schnelle lokale Verschlackung unter Vermeidung der Wirkung auf die Ofenwandung möglich ist.

Watzl u. Frankenschwert, Verfahren zum Überziehen von Metallen mit anderen Metallen durch Aufschmelzen. Nr. 129212 vom 14. Mai 1901. Einpacken in Formmasse und Erhitzen.

Worsey u. Lancashire, Verfahren zur Herstellung einer Zinksulfatlösung aus sulfidischen Mischerzen. Nr. 135056 vom 22. Dez. 1900. Beim Rösten wird ein Zuschlag von Natriumnitrat und Ätzkalk zugegeben.

Tourlonnias, Aufbereitung goldführenden Gesteins. Nr. 138501 vom 17. Jna. 1902. Walzen des zerkleinerten Erzes.

Englische Patente.

a) Elektrometallurgische.

Betts, Elektrolytisches Raffinieren und Niederschlagen von Blei. Nr. 7661 von 1902. Vgl. Amer. Patent voriges Jahrb. S. 565.

Davis, Verfahren zum Härten von Stahl. Nr. 25671 von 1901. Das elektrisch erhitzte Material wird mit Wasser abgeschreckt. Der zu härtende Block bildet eine Elektrode, ihm gegenüber befinden sich Kohleelektroden.

Diesler, Schmelz- und Reduktionsverfahren für Metalle einschließlich der Erzeugung von Calciumcarbid. Nr. 930 von 1901. Schmelzen in luftdicht verschlossenen Gefäßen im Vakuum.

Dorsemagen, Darstellung von Zink aus kieselsäurereichen Substanzen im elektrischen Ofen. Nr. 16122 von 1901.

Hall, Reinigung von Tonerde. Nr. 2260 von 1902. Schmelzen unter Kohlezusatz, wobei die Verunreinigungen zu Metall reduziert werden.

Harrison und Day, Elektrolytische Niederschlagung von Metallen. Nr. 23647 von 1900.

Homann, Behandlung von Titanerzen. Nr. 23840 von 1901. Das Erz wird mit soviel Kohle im elektrischen Ofen verschmolzen, daß nur das Eisen reduziert wird, dann schmilzt man

weiter, indem stickstoffhaltiges Gas drüber geleitet wird, um Stickstofftitan herzustellen.

Keller, Verbesserung in der Darstellung von Metallen und die dazu zu verwendenden Öfen. Nr. 24234 von 1901.

Keller, Verbesserung in der Darstellung und Behandlung von Legierungen. Nr. 24235 von 1901.

Mond, Gewinnung von Zink durch Elektrolyse und Apparat. Nr. 5764.

Mumford, Methoden und Apparat zur Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen und Schlämmen. Nr. 24026 von 1901.

Nauhardt, Elektrolytische Behandlung von Zinn. Nr. 21942 von 1901.

Pwaeck, Elektrolytische Fällung und Raffination von Zink. Nr. 1688 von 1902. Zusatz einer Borverbindung zum Elektrolyten.

Van der Ploeg, Extraktion von Antimon aus Erzen und Rückständen. Nr. 12308 von 1901.

Société électro-métallurgique française, Verfahren und Apparat zur Verwertung der Abhitze metallurgischer Operationen. Nr. 14576 von 1901.

Stassano, Elektrisches Schmelzen von Erzen und Raffinieren von Metallen sowie Öfen dazu. Nr. 8288 von 1902.

Swinburne u. Ashcroft, Behandlung von Zinkchlorid für elektrolytische Zwecke. Nr. 6857.

Tossizza, Elektrometallurgische Gewinnung von Kupfer und anderen Metallen durch Elektrolyse der beim Auslaugen der Erze erhaltenen Lösungen mit depolarisierten Anoden. Nr. 14751 von 1901, vgl. D. R. P. Nr. 128486 von 1901.

Tossizza, Elektrometallurgische Behandlung von Zinkerzen, besonders von Blende. Nr. 14825 von 1901.

Twynam, Abscheidung von Zinn aus Zinnabfällen. Nr. 18843 von 1901.

Ulke, Elektrolytische Gewinnung von Metallen, besonders Nickel und Kupfer aus Kupfernickelstein. Nr. 6310 von 1902.

Vildorola, Kupferdarstellung. Nr. 7725 von 1901.

Webb, Lilley u. Chapman, Amalgamation gleichzeitig mit elektrolytischer Extraktion durch Cyankalium. Nr. 5265 von 1901. Besonders konstruierte Trommel als Elektrolysiergefäß.

b) Die für die Elektrochemie beachtenswerten Patente aus dem Gebiet der allgemeinen Metallurgie.

Ajax Metal Comp., Behandlung von Legierungen. Nr. 17325 von 1902.

Alzugaray, Extraktion von Gold, Silber und anderen Metallen aus ihren Erzen. Nr. 15541 von 1901. Die Extraktionslösung besteht aus einem Gemisch von $NaCl$, Na_2CO_3 und KCN.

American Copper Mining and Extracting Comp., Gewinnung von Kupfermetall aus kupferhaltigen Erzen. Nr. 21017 von 1901. Behandeln mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Salpetersäure, Kochsalz und Kaliumpermanganat.

Armstrong, Zink-, Kadmium- und Antimongewinnung. Nr. 11339 von 1901. Die Metalldämpfe werden durch eine glühende Kohlenschicht geleitet.

Billington, Newton u. Billington jun., Kupferzinklegierung mit einem Siliciumgehalt. Nr. 24524 von 1901.

Boyer, Konzentrieren und Anreichern von Erzen. Nr. 20410 von 1901.

Breedon, Verfahren und Apparat zur Behandlung von Kaolinschlämmen, seifigen Erdmassen u. dergl. für die Extraktion der in solchen Massen enthaltenen Edelmetalle durch Amalgamieren, Chlorieren, Auslaugen oder durch ein ähnliches Verfahren. Nr. 15471 von 1901.

Braunfels, Reduktion von Zinkerzen. Nr. 17415 von 1901. Reduktion im Vakuum bei niedriger Temperatur (600—1000°), wobei Eisengefäße benutzt werden können.

Penhale, Abscheidung von Goldlösungen aus Schlämmen. Nr. 7841 von 1902.

Pethybridge, Behandlung von tellurhaltigen Golderzen. Nr. 4375 vom 25. Jan. 1901. Auslaugen mit Eisenchlorid wobei Tellur in Lösung geht und Gold im Rückstande verbleibt.

Plews, Behandlung goldhaltiger Antimonerze. Nr. 5440 von 1901.

Potter, Abscheidung von Metallen aus Sulfiderzen und Lösungen dazu. Nr. 1146 von 1902.

Redruth Foundry Co. Ltd. u. Tregoning, Apparat zum Pulvern und Amalgamieren von Erzen. Nr. 25698 von 1901.

Reinolds, Eisendarstellung. Nr. 21940 von 1901.

Renard u. Becker, Verfahren um arme kieselsäurereiche Erze magnetisch zu machen. Nr. 14970 von 1902. Behandeln mit Reduktionsgasen, wobei Umwandlung von $3Fe_2O_3$ in $2Fe_3O_4$ stattfindet.

Roberts, Erzröstapparat. Nr. 6385 von 1902.

Rose Gold Reclamation Co., Aufbereitung von Golderzen, Apparat. Nr. 8774 von 1902.

Riley u. Barnes, Gewinnung von Schwefel und Arsen aus gefälltem Arsensulfid. Nr. 25444 von 1901.

Sébillot, Behandlung von Kupfererzen zur Gewinnung der Metalle. Nr. 20077 von 1901.

Scheidel, Extraktion von Metallen aus ihren Erzen. Nr. 16359 von 1901, vergl. D. R. P. Nr. 130826.

Snelus, Herstellung von Eisen und Stahl und Legierungen daraus. Nr. 12950 von 1901.

Siemens u. Halske, Darstellung von Thorium, Zirconium und Elementen der Itteritgruppe. Nr. 10867 von 1901.

Taquet, Behandlung von Zinkerzen. Nr. 493 von 1901.

Thofern u. de Saint-Seine, Ausziehen von Kupfer und Nickel aus ihren Erzen. Nr. 10101 von 1901, vgl. D. R. P. Nr. 137892.

Thomson, Stahl- und Eisenlegierungen. Nr. 1099 vom 16. Oktober 1901.

Thomson, Herstellung von Manganlegierungen. Nr. 22554 von 1901.

Wallis, Erzbehandlung. Nr. 21623 von 1900.

Wakely, Metallurgische Öfen. Nr. 10315 von 1902.

Wessel, Raffinieren von Zink. Nr. 22387 von 1901.

Wills u. Evans, Stahlfabrikation. Nr. 9890 von 1902.

Williams, Behandlung von Magnesit in der Fabrikation von Ziegeln und dergleichen. Nr. 1998 von 1902.

Wolfe, Englert u. Geiger, Kupferzinnlegierung. Nr. 14266 von 1901.

Amerikanische Patente.

a) Elektrometallurgische.

Anderson, Reinigung von Aluminium in einem Bade von Salpetersäure, Fluorcalcium u. Chromat. Nr. 716977.

Acheson, Metallurgischer Prozeß. Nr. 693482. Das Erz wird gepulvert mit graphitierter Kohle gemischt u. elektrisch bis zur Reduktion erhitzt.

Bachmann u. Vogt, Elektrisches Heizgerät. Nr. 692413.

Bary, Verfahren zur elektrischen Pulverisierung von Metallen. Nr. 700399.

Betts, Elektrolytische Raffination von Blei u. Bleilegierungen. Nr. 713277 u. Nr. 713278. Elektrolytische Reinigung in mit Gelatine versetzter Kieselfluorwasserstoffsäure.

Bloume, Amalgamator, bei welchem das Quecksilber an den negativen Pol einer Stromquelle angeschlossen ist. Nr. 702179.

Browne u. Canadian Copper Comp., Elektrolytische Trennung von Kupfer

und Nickel. Nr. 714861. Chlorierung und Elektrolyse der wässrigen Chloridlösung bis zur Abscheidung des Kupfers.

Burton, Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen. Nr. 696004.

Cassel, Apparat zur Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 694350. Ein tiegelförmiger Behälter ist mit den die eine Elektrode bildenden Kohlenplatten ausgelegt. In ihm rotieren an einer geeigneten Stelle horizontal angebrachte, die andere Elektrode bildende Kohlenstäbe.

Cassel, Verfahren zur Gewinnung von Gold aus Erzen. Nr. 694349, schützt das Verfahren im Apparat des Patentes Nr. 694350.

Clancy u. Marsland, Sulfidische Mischerze. Nr. 715023 u. Nr. 715024. Sulfatisierendes Rösten, Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure und elektrolytische Fällung des Zinks.

Contardo, Reduktion von Metallen aus Erzen im elektrischen Ofen. Nr. 705651. Reduzierende Gase werden in einem schachtförmigen elektrischen Ofen der herabsinkenden Beschickung entgegen geblasen.

Conley u. Electric Furnace Comp., Elektrischer Ofen. Nr. 697810.

Dolbear, Elektrolytische Behandlung von Erzen. Nr. 709817. Extraktion durch eine mit H_2SO_4 angesäurte Nitratlösung und Elektrolyse der entstandenen Lösung.

Mc Donald, Elektrolytischer Apparat. Nr. 697157.

Frasch, Verfahren zur Gewinnung von Metallen durch Elektrolyse. Nr. 697831.

Hall, Darstellung von Tonerde. Nr. 706553.

Hoepfner, Metallextraktion aus Erzen. Nr. 704639.

Hoepfner, Extraktion von Kupfer und Nickel aus sulfidischen Erzen. Nr. 704640.

Hoepfner, Extraktion von Zink aus Erzen. Nr. 704641.

Hunter, Elektrisches Schweißverfahren. Nr. 690958.

Kastner, Elektrischer Heizapparat. Nr. 694018.

Keith, Extraktion von Kupfer u. anderen Metallen aus Erzen. Nr. 700941.

Kendall, Verfahren zur Gewinnung von Metallen. Nr. 698292. Aus verdünnten Cyanidlösungen.

Knappe, Amalgamator mit kathodisch polarisiertem Quecksilber. Nr. 705095 u. Nr. 705096.

Knappe, Amalgamiervorrichtung mit kathodisch polarisiertem Quecksilber. Nr. 707972.

Meurant, Elektrolytischer Prozeß. Nr. 694658.

Meyer, Elektrolytische Lösung. Nr. 691158.

Meyers, Tragbarer elektr. Schweißapparat Nr. 691404.

Monath, Elektrischer Heizapparat. Nr. 693147.

Mond, Verfahren zur elektrischen Gewinnung von Zink. Nr. 701215 u. 701216.

Muffly, Apparat zur Abscheidung von Metallen (Gold) aus Lösungen. Nr. 714598 u. 714599. Man führt die durch einen warmen Luftstrom bewegten Cyanidlösungen durch elektrolytische Zellen an kurzgeschlossenen Zinkkohleelektroden vorbei.

Van der Ploeg, Behandlung Antimon führender Erze. Nr. 702153.

Reed, Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen. Nr. 712153.

Reed, Elektrolytischer Apparat Nr. 699415. Schöpfvorrichtung für das im Apparat benutzte Amalgam.

Rossi u. Mac Naughton, Verfahren zur Darstellung von Kupfertitanlegierungen. Nr. 700244. Eine Aluminiumkupferlegierung wird mit Titansäure bis zur Reduktion dieser durch Aluminium erhitzt.

Rossi, Verfahren zum Verbinden von Titan mit Eisen. Nr. 713802. Re-

duktion mit Eisenoxyd und Titansäure durch Kohle zu zwei- bis fünfprozentigem Ferrotitan bei Temperaturen nicht unter 2000°.

Ruthenburg, Verfahren zur Reduktion von Metallen aus Erzen. Nr. 711738. Elektrisches Schmelzen in einem birnenförmigen Ofen.

Sadtler, Extraktion von Metallen aus Erzen und Abfällen. Nr. 700563.

Swinburne u. Ashcroft, Extraktion von Metallen aus ihren sulfidischen Erzen durch Behandeln mit Chlorschwefel und durch Elektrolyse. Nr. 691822. Vergl. D. R. P. Nr. 126832 dieses Jahrbuch 8. 559.

Swinburne u. Ashcroft, Metallextraktion aus sulfidischen Erzen durch Chlor und Elektrolyse. Nr. 695126.

Simon, Elektrische Darstellung von Eisen, Mangan und Legierungen dieser Metalle. Nr. 704393. Vergl. dieses Jahrbuch 8. 551.

Taddei, Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium und anderen Metallen. Nr. 715625 u. 715626. Durch mit Kohle gemengte hocherhitzte Tonerde wird Chlor geleitet, welches man durch Elektrolyse geschmolzenen Kochsalzes erhält. Das so gewonnene $AlCl_3$ wird mit Natriumdampf umgesetzt.

Taylor, Verfahren zur Darstellung von Substanzen im elektrischen Ofen. Nr. 702117. Vgl. Jahrbuch für Elektrochemie 8. 434.

Tossizza, Elektrometallurgische Behandlung von Zinkblende. Nr. 703857.

Tossizza, Elektrometallurgische Behandlung von Kupfer- usw. Erzen. Nr. 710346.

Ulke, Verfahren zur Raffination von Metallen. Nr. 694699.

Weber, Behandlung von Metalloxyden zwecks Gewinnung von Metallen und Legierungen. Nr. 705727.

b) Die für die Elektrochemie beachtenswerten Patente aus dem Gebiete der allgemeinen Metallurgie.

Andrew u. Bellis, Verbesserungen in der Stahlfabrikation. Nr. 695264.

De Alzugaray, Verfahren zur Extraktion von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 701002. Extraktionslösung besteht aus NaCl, Na_2CO_3, KCy; in dieselbe wird ein mit Br beladener Luftstrom geblasen.

Armstrong, Verfahren zum Schmelzen und Raffinieren flüchtiger Metalle. Nr. 713043.

Armstrong, Zinkdestillierofen. Nr. 701457.

Ask, Zinkraffinierofen. Nr. 702526.

Aumann, Schmelzofen. Nr. 692776.

Babé u. Tricard, Verfahren zur Extraktion von Zink aus zinkarmen Erzen. Nr. 702764.

Bartlett, Ofen zur Raffination von Blei- und Zinkrauch. Nr. 692972.

Bartlett, Verfahren zum Raffinieren von Blei- und Zinkrauch. Nr. 715238.

Beam, Erzröstapparat. Nr. 708615.

Betts, Behandlung von Anodenrückständen. Nr. 712640.

Best, Metallextraktion aus Erzen auf nassem Wege. Nr. 701134.

Begeer u. Hower. Cyanidprozeß zur Behandlung von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 694521. Durchblasen von Luft vor der Extraktion.

Bailey u. Wild, Erzkonzentrator. Nr. 706793.

Blackmoore, Reduktion von Metallen und Darstellung von Metallhydroxyden. Nr. 717328.

Blackmoore, Verfahren zur Reduktion von Metallen und zur Darstellung von Legierungen. Nr. 699282. Aluminiumoxyflurid wird in einem indifferenten Salzbade geschmolzen und mit Calciumcarbid zu Aluminium reduziert.

Boley, Apparat zur Behandlung gemahlener Gold- und Silbererze. Nr. 709593.

Breymann, Amalgamator. Nr. 707296.
Carson, Behandlung von Eisen. Nr. 714450.
Carmichael, Entschweflung schwefelhaltiger Erze. Nr. 705904.
Chase, Verfahren zur Behandlung sulfidischer Erze- und Nebenprodukte. Nr. 709745.
Clasner, Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus Erzen. Nr. 696092. Reduktion durch Ferrosilicium.
Clamer, Verfahren der Elimination von Metallen aus Legierungen. Nr. 707551.
Colemann, Amalgamator. Nr. 703694.
Collins, Verfahren, um Metallsulfide zu lösen. Nr. 702047.
Convers u. de Saulles, Zinkdestillierofen. Nr. 694137.
Convers u. de Saulles, Zinkdestillierofen. Nr. 694094.
Culver, Erzscheider. Nr. 701851.
Cook, Erzscheider. Nr. 706163.
Dana, Goldseparator. Nr. 694255.
Darling, Extraktion von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 706302 u. Nr. 706303. Apparatkonstruktion.
Davies, Extraktion von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 692776.
Davies, Verfahren zum Schmelzen von Zink. Nr. 694947.
Davis, Verfahren zur Extraktion von Edelmetallen. Nr. 692634. Erst Chlorierung dann Cyanierung.
Dorr u. Spang, Verfahren und Apparat zur Behandlung von Erzen. Nr. 699456 u. Nr. 699457. Kombinierter Röst-, Reduktions- u. Schmelzofen.
Downs, Verarbeitung von Edelmetallerzen. Nr. 707214. Glühen mit Soda.
Ellershausen u. Sulphid Reduction Ldt., Behandlung komplexer Erze. Nr. 700311.
Ellershausen u. Western, Behandlung von Zinkerzen. Nr. 715771. Auslaugen mit saurer Ammonsulfatlösung.
Elmore, Apparat zur Scheidung von Mineralien durch die selektive Wirkung von Öl. Nr. 692643.
Elmore, Erzaufbereitung. Nr. 703905.
Ferraris, Behandlung sulfidischer Mischerze. Nr. 707506. Extraktion durch konz. Schwefelsäure.
Fitzgerald, Kontinuierlicher Quecksilber-Destillierofen. Nr. 696323.
Frasch, Darstellung eines Kobaltammoniumsalzes. Nr. 717183.
Frölich, Huth u. Edelmann (Siemens u. Halske), Verfahren zur Scheidung von Erzen. Nr. 692008. Sulfatisierende Röstung und Auslaugen, wie der Ziervogel-Prozeß.
Gardner, Goldscheidemaschine. Nr. 702643.
Germot, Darstellung von Blei aus Erzen. Nr. 690520. Durchblasen von Luft durch silberhaltiges Bleisulfid.
Germot, Verfahren zur Behandlung von Metallsulfiden. Nr. 697138. Durch die in Wasser suspendierten Sulfide wird ozonisierte Luft eingeblasen, wobei sich Sulfate bilden.
Gesner, Legierung von Eisen, Kupfer und Wasserstoff. Nr. 692198.
Groll, Rotierender Ofen. Nr. 694268.
Guiroud, Verfahren zur Behandlung quarz- oder silikathaltiger Edelmetallerze. Nr. 702943.
Gutensohn, Verfahren zur Entfernung des Schwefels aus sulfidischen Erzen. Nr. 709482.
Haas, Verfahren zum Schmelzen von Nickel. Nr. 709218.
Haff u. Ampère Electrochemical Comp., Verfahren zur Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 695306. Sulfidische Zinkerze werden mit saurem Natriumsulfat geschmolzen.
Hermann, Verfahren zur Behandlung von Erzen. Nr. 707107.
Hickley, Goldscheidemaschine. Nr. 710690.
Hill, Amalgamationsapparat. Nr. 717195.
Hopper, Erzröstofen. Nr. 702004.
Hopkins, Verfahren zur Gewinnung von Zink. Nr. 708438. Destillation, wobei die gasförmigen Produkte durch

ein glühendes Kohlefilter geleitet werden.

Hunt, Extraktion von Metallen aus Erzen und dergleichen. Nr. 699108. Auslaugung mit einer ein Oxydationsmittel enthaltenden Cyanidlösung.

Hunter, Metallurgischer Ofen. Nr. 699559. Behandlung von Erzen mit reduzierenden Gasen.

Jackling, Erzröstofen mit Rührvorrichtung. Nr. 706755 u. Nr. 706756.

James, Legierung von Kupfer, Zinn, Silber und Aluminium. Nr. 709268.

James, Apparat, um Gold und Silber aus ihren Lösungen niederzuschlagen. Nr. 705589.

Jordan, Darstellung von Tonerdehydrat. Nr. 691470. Erhitzte Kohlensäure wird in Aluminatlösung eingeleitet.

Jrvine, Extraktion von Kupfer nach der nassen Methode. Nr. 699326. Auslaugung mit einer H_2SO_4 enthaltenden Kochsalzlösung.

Johnson, Goldscheidemaschine. Nr. 713015.

Joubert, Darstellung der Legierungen der Alkalimetalle. Nr. 709489.

Keller, Verfahren zur Herstellung von Legierungen. Nr. 696244.

Kendall, Verfahren zur Extraktion von Edelmetallerzen. Nr. 702305.

Keith, Extraktion von Metallen. Nr. 714914.

Mc. Kelvey, Amalgamator. Nr. 699550.

Kiss, Amalgamator. Nr. 696452.

Kirpatrick-Picard, Verfahren zur Gewinnung des Zinks aus sulfidischen Erzen. Nr. 692148. Vergl. Engl. Pat. Nr. 22570, dieses Jahrbuch S. 564.

Klepetko u. Evans, Röstofen. Nr. 700339.

Mc. Knight, Verfahren zur Reduktion kohlenstoffhaltiger Erze, welche Edelmetalle und Karbonate enthalten. Nr. 693982.

Mc. Knight, Verfahren zur Behandlung von Edelmetallerzen. Nr. 696469. Ergänzung zu Patent Nr. 693982.

Knox u. Westinghouse, Verfahren zum Behandeln von Kupfererzen. Nr. 692310. Verblasen des Kupfersteins in einer mit basischem Material ausgekleideten Birne.

Lasswell, Feingold-Amalgamator. Nr. 694290.

Laxton, Amalgamator. Nr. 692315.

Lehrritter, Konzentrator. Nr. 696058.

Lester, Goldscheidemaschine. Nr. 699885.

Long, Filter für metallurgische Zwecke. Nr. 691706.

Look, Erzkonzentrationsapparat. Nr. 695064.

Lorenz, Röstofen. Nr. 691787.

Mc. Kechnie, Gewinnung von Kupfer aus kupferhaltigem Material. Nr. 711173.

Martino, Verarbeitung von Edelmetallerzen. Nr. 716847. Glühen mit Baryumsulfokarbid.

Meininghaus, Apparat zur Herstellung von Stahl. Nr. 697213. Tiegelofen.

Meister, Extraktion von Zink aus Zinkschaum. Nr. 714502 u. 714503.

Merton, Erzröstofen. Nr. 697863.

Mitchell, Kupferschmelzofen. Nr. 691648.

Miller, Verfahren zur Behandlung von Erzen Nr. 700530.

Moeser, Eidmann u. Chemische Fabrik Griesheim-Electron, Darstellung von Alkalimetallen. Nr. 710493. Erhitzen der Alkalimetallfluoride oder Doppelfluoride mit Karbiden.

Muffly, Apparat zur Extraktion von Erzen. Nr. 710495 u. 710496.

Murmann, Aluminiumlegierung. Nr. 699216. Aluminium mit einem Gehalt an Kupfer und Zink.

Navegold, Schmelzofen. Nr. 695858.

Neil u. Burfeind, Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus Erzen. Nr. 702582.

Niewert, Reduktion von Erzen. Nr. 692539.

Nodon, Behandlung von Neusilberabfall. Nr. 715211.

Ogden, Erzröstapparat. Nr. 691868.

O'Brien, Erzscheider. Nr. 702990.

Parnell, Behandlung von Erzen. Nr. 693148. Schwer schmelzbare Erze werden mit Chromsäure behandelt, geröstet und unter Druck mit Wasser ausgekocht.

Péniakoff, Verfahren zur Reinigung von tonerdehaltigem Material. Nr. 695762. Bauxit wird mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Perron, Behandlung von Nickel- und Kupfernickelerzen. Nr. 709277. Extraktion durch Lösungen der Sulfide der Alkalien oder des Ammoniums, wobei Ni in Lösung geht.

Pettybridge, Behandlung von Golderzen, welche Tellur enthalten. Nr. 700037 u. Nr. 700038. Auslaugen mit Eisenchlorid- oder Ferrosulfatlösung. Tellur geht in Lösung und wird durch Eisen gefällt, während Gold im Rückstand bleibt.

Polmetheer, Verfahren zum Ausfällen von Kupfer aus kupferhaltigen Lösungen. Nr. 699009.

Polmetheer, Verfahren zum Ausfällen von Kupfer aus Lösungen. Nr. 702244. Fällen durch mit Kalk versetzte Calciumsulfidlösung.

Potter, Rotierender Erzröstofen. Nr. 693313.

Pratt, Erzscheider. Nr. 703084.

Pruszkowsky, Legierung von Aluminium mit Nickel und Eisen. Nr. 702996.

Renstrom, Verfahren zur Härtung von Kupfer und seiner Legierungen. Nr. 696271.

Rudolphs u. Landin, Verfahren zur Extraktion von Metallen aus ihren oxydischen Erzen. Nr. 698739.

Rübel, Legierung von Aluminium mit 4—7 % Phosphor. Nr. 697544.

Sanderson, Gewinnung von Antimon. Nr. 714040.

Sale, Konzentrator für goldführendes Material. Nr. 694199.

Sawyer, Amalgamator. Nr. 694201.

Schilz, Cyanidverfahren zur Gewinnung von Edelmetallen. Nr. 696274. Mischen des Erzes mit Baryumsuperoxyd vor der Extraktion.

Schwartz, Konverter zum Schmelzen von Metallen. Nr. 708783.

Scott, Amalgamatoren. Nr. 697176 u. Nr. 697177.

Scott, Amalgamator. Nr. 694112, Nr. 694203 und Nr. 694204.

Scott, Quecksilberofen. Nr. 699822 u. Nr. 710897.

Sebillot, Ofen zur Trennung von Zink aus Erzen. Nr. 710217.

Seemann, Apparat zur Behandlung von Kupfererzen. Nr. 702490.

Sharpnek, Apparat zur Behandlung von Erzen. Nr. 697178. Laugeverfahren.

Shuler, Verfahren zur Verarbeitung von sulfidischen Kupfernickelerzen. Nr. 697370. Sulfidische Fe-Ni-Cu-Erze werden zuerst mit magnetischen Scheidern behandelt, wobei sich ein Fe- und S-reiches, aber Ni-armes Konzentrat, neben einem andern nickelreichen Produkt bildet. Das Konzentrat wird direkt auf Nickelstahl verarbeitet.

Spike u. Jones, Röst- und Schmelzofen. Nr. 693076.

Stebbins, Erzkonzentrator. Nr. 696604 bis 696606.

Steinau, Verfahren zur Reinigung von zinkhaltigen Erzen. Nr. 797898.

Stevenson. Legierung. Nr. 714618 68 % Mn, 25 % P, 5 % C u. 2 % Fe.

Stone, Extraktion von Zink und Blei aus sulfidischen Erzen. Nr. 717299.

Sulmann und Kirpatrick-Picard, Apparat zur Verarbeitung von Pochschlamm. Nr. 708504.

Sweet, Golderzextraktionsmaschine. Nr. 690791.

Tone u. Carborundum Comp., Darstellung von Eisen und Stahl. Zugabe von reinem Silicium. Nr. 708584.

Thurmond, Erzkonzentrationsmaschine. Nr. 694444.

Trivice, Behandlung von Gold- und Silbererzen. Nr. 706365. Extraktion

mit Natriumhypochlorit- und Ferrichloridlösungen.

Traylor, Konzentrator. Nr. 695969.

Walter u. Kleiner, Verfahren zum Härten von Kupfer durch Legieren mit Aluminium. Nr. 701429.

Walker, Verfahren zur Verhütung der Oxydation geschmolzener Metalle. Nr. 698769.

Walker, Silberkupferlegierung. Nr. 712027.

Waters, Erzscheider. Nr. 700711.

Waugh, Trockenerzkonzentrator. Nr. 703356.

Wetherill, Zinkofen. Nr. 708438.

White, Verbesserung in der Stahlfabrikation. Nr. 695256.

Wolf und Englert, Legierung. Nr. 694224.

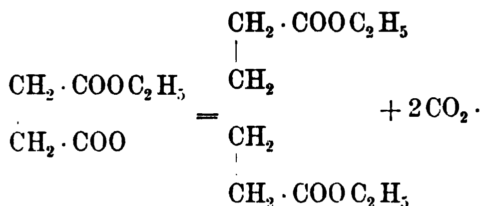
Wood, Apparat zum Bewegen von Erzen während des Cyanidprozesses. Nr. 701239.

Organische Verbindungen.

1. Elektrolyse organischer Verbindungen.

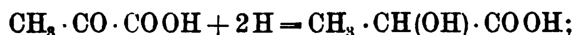
Bisher hatte die Elektrolyse organischer Verbindungen rein theoretisches Interesse; selbst ihre Verwendung als präparative Darstellungsmethode für Laboratoriumszwecke ist recht beschränkt; nun ist zum erstem Male über Vorschläge für eine technische Benützung zu berichten. Der Schwerpunkt für die Untersuchungen auf diesem Gebiete wird freilich stets rein wissenschaftlich sein.

N. Zelinsky und G. Namjetkin teilen mit (Ber. **35.** 2683 [1902]), daß sie die für ihre Untersuchung des Cyklopentanons $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ erforderliche Adipinsäure synthetisch aus dem Äthylkaliumsalz der Bernsteinsäure durch Elektrolyse nach dem Verfahren von Crum Brown und J. Walker (Ann. **261.** 117 [1889] vorteilhaft dargestellt haben:



$$\begin{matrix} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ CH_2 \cdot COO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,CO_2 \cdot$$

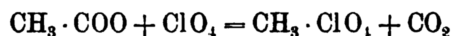
Nach G. W. Rockwell (Journ. Am. Chem. Soc. **24.** 719—734 [1902]) liefert die Elektrolyse von Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ an der Anode hauptsächlich Aldehyd $CH_3 \cdot CHO$ und Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$; daneben vermutlich auch Diacetyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. An der Kathode entsteht das normale Reduktionsprodukt α-Milchsäure:



$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH + 2H = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH;$$

außerdem wahrscheinlich auch durch völlige Reduktion Propionsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

H. Hofer und M. Moest berichten (Ann. **323**. 284—323 [1902]) über die Bildung von Alkoholen bei der Elektrolyse fettsaurer Salze. Bei Gelegenheit von Versuchen, durch Elektrolyse eines Gemisches von essigsaurem und überchlorsaurem Natrium den Überchlorsäuremethylester im Sinne der Gleichung:



$$CH_3 \cdot COO + ClO_4 = CH_3 \cdot ClO_4 + CO_2$$

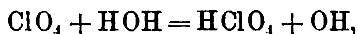
zu gewinnen, wurden reichliche Mengen Methylalkohol, aber gar kein Überchlorsäure-Ester erhalten. Dieselbe Erscheinung zeigte sich bei einigen Homologen der Essigsäure; wie Perchlorat wirkte auch ein Zusatz von Alkalisulfat oder Karbonat.

Regelmäßig wird das Karboxyl der angewandten organischen Säure durch Hydroxyl ersetzt, man erhält also den dem Kohlenwasserstoffrest der Säure entsprechenden Alkohol, mehr oder minder gemengt mit den Oxydationsprodukten des betreffenden Alkohols, mit Aldehyd oder Keton. Die Alkohole entstehen nicht durch Verseifung von zunächst gebildetem Ester, sondern unmittelbar durch Umsetzung von an der Anode entladenen Anionen der organischen Säure mit Hydroxylionen:



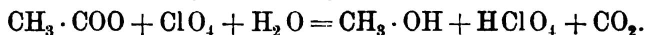
$$CH_3 \cdot COO + OH = CH_3 \cdot OH + CO_2.$$

Das Hydroxylion wird entweder als solches entladen oder aber durch Rückbildung der anorganischen Säure aus entladenem Anion und Wasser geliefert:



$$ClO_4 + HOH = HClO_4 + OH,$$

so daß man die Bildung des Methylalkohols formulieren kann:

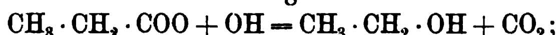


$$CH_3 \cdot COO + ClO_4 + H_2O = CH_3 \cdot OH + HClO_4 + CO_2.$$

Die Elektrolysen sind in einem eingehend beschriebenen Apparate zwischen Platinelektroden ohne Diaphragma unter kräftiger Rührung und Kühlung ausgeführt, die Versuchsbedingungen genau angegeben, der Verlauf durch gasanalytische Messungen festgestellt, die erzeugten Alkohole in Substanz dargestellt, die Gesamtergebnisse durch Tabellen und Kurvenbilder veranschaulicht.

Bei der Elektrolyse von Gemischen aus essigsaurem und überchlorsaurem oder kohlensaurem Alkali kann die Ausbeute an Methylalkohol über 70% der berechneten steigen, so daß die Reaktion als Darstellungsmethode von reinem, namentlich acetonfreiem Methylalkohol verwendbar ist; in mäßigem Betrage unterliegt der Methylalkohol der Oxydation zu Formaldehyd.

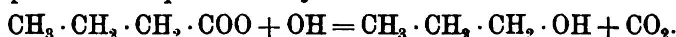
Etwas geringer ist die Ausbeute an Äthylalkohol aus einem gleichmolekularen Gemisch von Natriumpropionat und Natriumperchlorat in konzentrierter Lösung:



$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO + OH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + CO_2;$$

zugleich entsteht als Oxydationsprodukt erheblich Acetaldehyd.

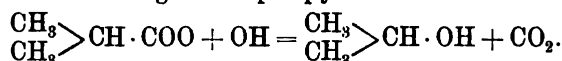
Buttersäure liefert unter den nämlichen Bedingungen überwiegend Hexan, daneben aber auch Propylalkohol und sein Oxydationsprodukt Propionaldehyd:



$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO + OH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + CO_2.$$

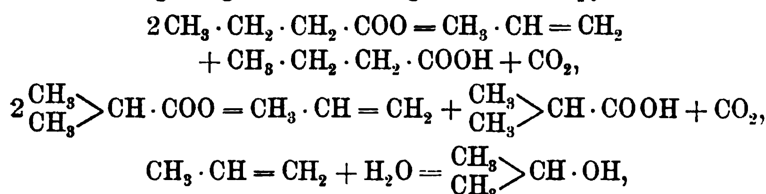
Mit steigendem Molekulargewicht der Säuren nimmt die Alkoholbildung weiterhin ab, wie besondere Versuche mit Valeriansäure und Capronsäure zeigen.

Isobuttersäure gibt Isopropylalkohol und Aceton:



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH \cdot COO + OH = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH \cdot OH + CO_2.$$

Interessant ist ein Vergleich mit den Ergebnissen Hamonets (C. r. de l'Acad. d. sc. 2. 253 [1896]; Zeitschr. f. Elektroch. 3. 159), welcher bei der Elektrolyse von Alkalibutyraten und Isobutyraten stets Isopropylalkohol erhielt und deshalb die Entstehung der Alkohole auf Wasseranlagerung an zunächst gebildetes Propylen zurückführt:



$$2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO = CH_3 \cdot CH = CH_2 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2,$$

$$2\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH \cdot COO = CH_3 \cdot CH = CH_2 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH \cdot COOH + CO_2,$$

$$CH_3 \cdot CH = CH_2 + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH \cdot OH,$$

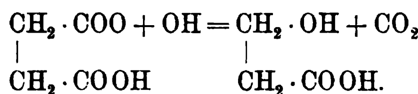
da auf diesem Wege beidemal Isopropylalkohol entstehen muß. Diese Anschauung findet eine Bestätigung durch die vorliegenden Versuche von Hofer und Moest, bei welchen der Alkohol auf anderem Wege sich bildet und tatsächlich, wie ihre Theorie verlangt, aus Butyrat Propylalkohol, aus Isobutyrat Isopropylalkohol entsteht.

Natriumsuccinat und Natriumperchlorat, in gemischter Lösung elektrolysiert, geben weder Glykol, noch dessen Oxydationsprodukte Glyoxylsäure und Oxalsäure, sondern neben Acetaldehyd, Essigsäure, Methylalkohol und Ameisensäure Hydrakrylsäure:



$$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Die erwartete Reaktion ist also nur an einem Karboxyl der Bernsteinsäure eingetreten:



$$\begin{matrix}CH_2 \cdot COO\\|\\CH_2 \cdot COOH\end{matrix} + OH = \begin{matrix}CH_2 \cdot OH\\|\\CH_2 \cdot COOH.\end{matrix} + CO_2$$

Diese Versuche erklären auch, weshalb bei der Elektrolyse von Alkaliacetat ohne Diaphragma (wenn keine freie Säure zugesetzt wird [d. Ref.]) die anfangs vorzügliche Ausbeute von Äthan stetig abnimmt und allmählich sich reichlich Methylalkohol bildet. Aus dem Alkali von der Kathode und dem Kohlendioxyd von der Anode bildet sich Alkalikarbonat, und mit dessen Anreicherung nimmt die Reaktion:



$$2CH_3 \cdot COO = CH_3 \cdot CH_3 + 2CO_2$$

ab und die andere:



$$CH_3 \cdot COO + OH = CH_3 \cdot OH + CO_2$$

zu.

Auch die Beobachtung, daß ameisensaures Alkali an der Anode keinen Wasserstoff, sondern nur Kohlensäure liefert, findet ihre Erklärung; es geht eben nicht die Umsetzung:



$$2HCOO = H_2 + 2CO_2,$$

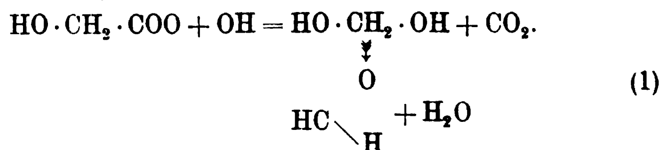
sondern die andere:



$$HCOO + OH = H_2O + CO_2$$

vor sich.

Ferner läßt sich verstehen, warum glykolsaures Alkali in konzentrierter Lösung Kohlensäure und Formaldehyd (1), in verdünnter Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser (2) liefert:



$$HO \cdot CH_2 \cdot COO + OH = HO \cdot CH_2 \cdot OH + CO_2. \quad (1)$$

$$\downarrow$$

$$HC{\overset{O}{\diagdown}}_{H} + H_2O$$



$$HO \cdot CH_2 \cdot COO + 3OH = CO_2 + CO + 2H_2O. \quad (2)$$

Das soeben erläuterte Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen, bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Karbonsäuren ist Gegenstand des D. R. P. Nr. 138442 (1901) von M. Moest. Danach eignen sich als organische Elektrolyte die Salze von ein- und mehrbasischen Karbonsäuren der Fettreihe, sowie von solchen der aromatischen Reihe, welche die Karboxylgruppen in fetten Seitenketten enthalten, als anorganische Elektrolyte alle Salze, welche keine schädlichen Stoffe an der Anode liefern, also vor allem Perchlorate, Sulfate und Karbonate. Beschrieben findet sich die Darstellung von Methylalkohol (bis zu 90% der theoretischen Ausbeute) und von Formaldehyd aus Essigsäure, von Aceton aus Isobuttersäure, von β-Oxypropionsäure aus Bernsteinsäure und von Benzaldehyd aus Phenylessigsäure.

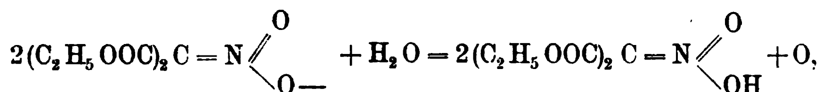
C. Ulpiani und O. Gasparoni (Gaz. chim. ital. **32**. II., 235 [1902]) haben gefunden, daß eine wässerig-alkoholische Lösung von

Nitromalonsäureäthylester den Strom nicht leitet, wohl aber die wässerige Lösung seines Ammoniumsalzes. Sie ziehen daraus den Schluß, daß der Ester ein echter Nitrokörper von der Struktur $(C_2H_5OOC)_2CH \cdot NO_2$ ist, sein Ammoniumsalz dagegen ein Isonitrosalz von der Formel:



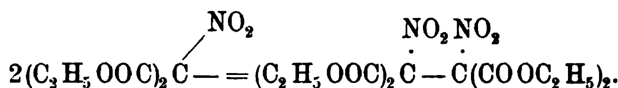
$$(C_2H_5OOC)_2C = NOONH_4.$$

Bei der Elektrolyse des Salzes erhält man jedoch nicht, wie zu erwarten, an der Anode die freie Isonitrosäure:



$$2(C_2H_5OOC)_2C = N\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O- \end{matrix} + H_2O = 2(C_2H_5OOC)_2C = N\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + O,$$

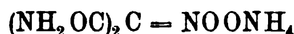
sondern den von der tautomeren, echten Nitroform sich ableitenden Dinitroäthantetracarbonsäure-Ester:



$$2(C_2H_5OOC)_2\overset{NO_2}{C}- = (C_2H_5OOC)_2\overset{NO_2}{C} - \overset{NO_2}{C}(COOC_2H_5)_2.$$

Dinitroäthantetracarbonsäure-Ester bildet farblose Kristalle, welche bei 65—66° schmelzen, bei weiterem Erhitzen sich zersetzen, in Wasser sich nicht lösen und aus Alkohol oder Ligroin sich umkristallisieren lassen.

Mit dem Ammoniumsalz des Nitromalonamids



$$(NH_2OC)_2C = NOONH_4$$

gelingt eine analoge Elektrosynthese nicht, sondern es entsteht an der Anode freies Nitromalonamid $(NH_2OC)_2CHNO_2$. Ein weiterer Nitromalonsäure-Abkömmling, die Fulminursäure, liefert dagegen bei der Elektrolyse des Ammoniumsalzes $(CN)(NH_2OC)C = NOONH_4$ ein neues Umsetzungsprodukt, dessen Struktur jedoch noch nicht festgestellt ist.

J. Walther (Chem. Ztg. **25**. 1151 [1901]; **26**. 664—771 und 1001—1002 [1902]) will durch Elektrolyse von Wasser, dem stetig Kohlensäure zugeführt wird, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Fruchtzucker, Rohrzucker und, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniumsalzen, auch eiweißartige Substanzen darstellen. Aus den umfangreichen theoretischen Darlegungen und Apparatbeschreibungen läßt sich einstweilen nichts Bestimmtes entnehmen, da experimentelle Belege fehlen.

Nachdem die Versuche von Ruff (Ber. **34**. 2604 [1901]) und Moissan (Compt. rend. **133**. 715 [1901]), durch Elektrolyse von Ammoniumsalzen, gelöst in flüssigen Ammoniak, freies Ammonium zu erhalten, ergebnislos geblieben waren, hat W. Palmaer seine in

dieser Richtung gleichfalls erfolglosen Versuche auf alkylierte Ammoniumverbindungen ausgedehnt in der begründeten Hoffnung, zu einem beständigen tetraalkylierten Ammonium zu gelangen (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 729—731 [1902]). Eine Lösung von Tetramethylammoniumchlorid $(CH_3)_4NCl$ oder Tetramethylammoniumhydrat $(CH_3)_4NOH$ in flüssigem Ammoniak liefert bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden tiefblaue Schlieren an der Kathode; diese Färbung und somit auch die Substanz, welche sie hervorbringt, ist äußerst unbeständig, so daß es vorerst noch nicht gelungen ist, sie zu fassen. Bei der Elektrolyse des Tetraäthylammoniumchlorids treten die nämlichen Erscheinungen auf.

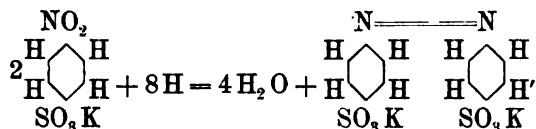
2. Elektrolytische Reduktions- und Oxydationsverfahren.

Die Mehrzahl der Veröffentlichungen bezieht sich auf elektrochemische Reduktionsvorgänge. Was die Reduktion von Nitrokörpern anbelangt, so haben die Fortschritte diejenige Richtung eingehalten, welche im vorigen Jahresbericht gekennzeichnet worden ist; das Verhalten der Mononitrokörper kann im allgemeinen als wissenschaftlich ausreichend erforscht gelten; es handelt sich jetzt nur mehr um die Untersuchung einzelner abweichender oder aus besonderen Gründen interessanter Fälle. Auch für die präparative und technische Anwendung kommt in der Hauptsache jetzt die Ausarbeitung im einzelnen in Betracht. Anders liegen die Dinge bei der elektrochemischen Reduktion von Polynitrokörpern; hier ist, von wenigen Ausnahmen abgesehen, erst die Reduktion zu Polyaminen gelungen, während eine weniger weit gehende Reduktion und vor allem eine Reduktion einzelner Nitrogruppen auch in den einfachsten Fällen, wie beispielsweise die Umwandlung von m-Dinitrobenzol in m-Nitroanilin, sich bisher als undurchführbar erwiesen hat.

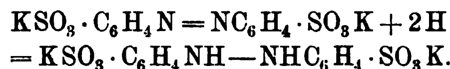
In der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 133—138; 141—146 (dieses Jahrb. 5. 134) hat K. Elbs die Regeln zusammengestellt, denen die elektrochemische Reduktion von Mononitrokörpern in schwach alkalischer Lösung unterliegt. Die experimentellen Belege für diese Regeln weisen noch eine Anzahl von Lücken auf, die jetzt allmählich ausgefüllt werden. So berichten K. Elbs und Th. Wohlfahrt (Zeitschrift f. Elektroch. 8. 789—791 [1902]) über die Reduktion der p- und der o-Nitrobenzolsulfonsäure, E. Klappert (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 791—792 [1902]) über die Reduktion des m-Nitrophenols. Aus p-Nitrochlorbenzol wird nach J. J. Blanksma (Chem. Centralbl. 72. I, 1363 [1901] mittels Natriumdisulfid p-Dinitrodiphenyldisulfid dargestellt und dieses durch Oxydation mit rauchender

Salpetersäure in die p-Nitrobenzolsulfonsäure übergeführt. Aus dem rohen Oxydationsprodukt gewinnt man leicht das p-nitrobenzolsulfonsaure Kalium in großen, blaßgelben, flachen Prismen, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten.

Die Reduktion der p-Nitrobenzolsulfonsäure führt zuerst zum azobenzol-p-disulfonsauren Kalium:



dann zum hydrazobenzoldisulfonsauren Kalium:



$$KSO_3 \cdot C_6H_4N = NC_6H_4 \cdot SO_3K + 2H$$
$$= KSO_3 \cdot C_6H_4NH—NHC_6H_4 \cdot SO_3K.$$

Anode: Bleistreifen in einer mit mäßig konzentrierter Kaliumkarbonatlösung gefüllten Tonzelle.

Kathode: Nickeldrahtnetzzylinder von 200 qcm einseitiger Oberfläche; als Bad ein schlankes Becherglas; als Kathodenflüssigkeit 15 g p-nitrobenzolsulfonsaures Kalium, heiß in 150 ccm Wasser gelöst. Bei einer Kathodenstromdichte von 6—8 Amp. auf 100 qcm verläuft die Reduktion äußerst glatt ohne Entwicklung von Wasserstoff. Wenn die theoretische Stromzufuhr, 6,7 A.-St., erreicht ist, was sich ziemlich scharf durch beginnende Wasserstoffentwicklung kennzeichnet, leitet man noch 5 Minuten Strom ein, gießt dann die heiße Kathodenflüssigkeit in ein Becherglas und bläst zur Oxydation geringer Mengen von p-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium kurze Zeit Luft durch. Beim Erkalten kristallisiert das Kaliumsalz der Azobenzol-p-Disulfonsäure in gelbroten Prismen aus, welche $2^1/_4$ Mol Kristallwasser enthalten. Strom- und Stoffausbeute sind fast quantitativ. Die Eigenschaften stimmen mit denen überein, welche C. Laar (Journ. prakt. **20.** 264 [1879]; Ber. **14.** 1928 [1881]) angibt.

Für die Reduktion zur Hydrazoverbindung arbeitet man besser in konzentrierterer Lösung; man löst als Kathodenflüssigkeit 20 g p-nitrobenzolsulfonsaures Kalium in 120 ccm siedendem Wasser und reduziert in dem oben beschriebenen Bad mit einer Stromdichte von 6—8 Amp. auf 100 qcm erst bis zur Azostufe, dann mit 2—3 Amp. auf 100 qcm zur Hydrazostufe. (Erst 8,9 A.-St., dann noch 2,2 A.-St.) Von da ab wird das heiße Bad gekühlt und mit 0,5—1 Amp. auf 100 qcm noch etwa 1 A.-St. zugeführt, bis das Bad kalt geworden und die Hydrazoverbindung sich in solcher Menge ausgeschieden hat, daß die ganze Kathodenflüssigkeit zu einem steifen,

farblosen Kristallbrei erstarrt. Der schwer filtrierbare Brei wird über Leinwand in mehrfacher Lage an der Pumpe abgesaugt und mit Alkohol und Petroläther gedeckt. Aus dem Filtrat läßt sich durch Zusatz von Alkohol noch eine weitere Menge ausfällen. Die Ausbeute ist sehr gut.

p-hydrazobenzoldisulfonsaures Kalium kristallisiert aus konzentrierter wässeriger Lösung in sehr feinen, farblosen Nadeln, löst sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Petroläther gar nicht und oxydiert sich in lufttrockenem Zustande sehr langsam, in Lösung mäßig rasch zur Azoverbindung. Limpricht gibt Ber. **14.** 1357 [1881] an, daß er durch Reduktion von p-azobenzoldisulfonsaurem Kalium mit Zinnchlorür die Hydrazosulfonsäure in Form farbloser Kristalltafeln erhalten habe. Laar (Ber. **14.** 1928 [1881]) erhielt auf dem von Limpricht angegebenen Wege nur Sulfanilsäure; dieser Befund Laars wird bestätigt.

o-Nitrobenzolsulfonsäure wird ganz entsprechend wie die p-Säure aus o-Nitrochlorbenzol gewonnen. o-nitrobenzolsulfonsaures Kalium ist in Wasser äußerst leicht löslich und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen hellgelben Blättchen. Noch leichter löst sich das Ammoniumsalz in Wasser; man erhält es aus 96prozentigem Alkohol in gelben Blättchen kristallisiert.

Die Reduktion des o-nitrobenzolsulfonsauren Kaliums wurde genau wie die der p-Verbindung ausgeführt; sie verläuft aber ganz anders. Anfänglich färbt sich die gelbe Kathodenflüssigkeit rot; bevor die zur Erzeugung der Azoverbindung erforderliche Stromzufuhr erreicht ist, beginnt Wasserstoff sich zu entwickeln und die Lösung färbt sich dunkelbraun, um schließlich hellbraun zu werden. Beim Erkalten scheidet sich nichts aus, und die Flüssigkeit schwärzt sich; auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure fällt reichlich ein tiefgrüner, amorpher Farbstoff aus. Nebenbei enthält die Lösung o-Aminobenzolsulfonsäure und Benzidin-o-Disulfonsäure, die sich bequem durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz nachweisen lassen; man erhält nämlich ein Gemisch zweier Azofarbstoffe: einen roten, von der o-Aminobenzolsulfonsäure abstammenden, der Wolle aus saurem Bade gelbrot färbt, und einen blauvioletten, von der Benzidin-o-Disulfonsäure abstammenden, der ungebeizte Baumwolle aus alkalischem Bade blauviolett färbt.

Wenn man die Stromzufuhr unterbricht, sobald sie zur Bildung einer Azoxybenzoldisulfonsäure der Berechnung nach ausreicht, so kann man sehr geringe Mengen einer solchen durch Aufarbeiten der Kathodenflüssigkeit gewinnen.

Verwendet man als Ausgangsmaterial statt des *o*-nitrobenzolsulfonsauren Kaliums das Ammoniumsalz und ersetzt gleichzeitig an der Anode die Soda durch Ammoniumkarbonat, so wird die Kathodenflüssigkeit durch tiefrot hellbraun und schließlich farblos; sie liefert dann über 80 % der theoretischen Ausbeute von o-Aminobenzolsulfonsäure neben ganz geringen Mengen von Benzidin-o-Disulfonsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die p-Nitrobenzolsulfonsäure bei der elektrochemischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung an Nickelkathoden sich normal verhält, d. h. wie die m-Nitrobenzolsulfonsäure und die Nitrobenzolkarbonsäuren Azoverbindungen liefert. Bei der o-Nitrobenzolsulfonsäure dagegen geht die Reduktion nur ganz untergeordnet normal in die Azorichtung; überwiegend entstehen komplizierte Produkte und o-Aminosulfonsäure, ein Verhalten, das auffällig abweicht von dem der analogen o-Nitrobenzoësäure.

Bei der Reduktion des m-Nitrophenols muß man mit hoher Stromkonzentration arbeiten, die Lösungen heiß in die Anoden- und Kathodenkammer einfüllen, nur die zur Bildung der Azostufe nötige Strommenge zuführen und sofort nach Beendigung der Elektrolyse das Produkt aufarbeiten.

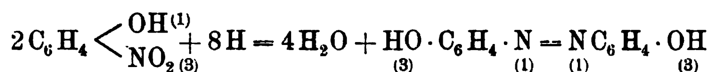
Anodenflüssigkeit: Kalt gesättigte Sodalösung.

Kathodenflüssigkeit: 10 g m-Nitrophenol, 5 g kristallisiertes Natriumacetat, 150 ccm Alkohol von 50 %.

Anode: Bleiblech. Kathode: Nickeldrahtnetz.

D_K: 5 Atm. auf 100 qcm.

Berechnete Stromzufuhr zur Bildung von m-Azophenol



$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}OH^{(1)}\\NO_{2\,(3)}\end{matrix} + 8\,H = 4\,H_2O + \underset{(3)}{HO}\cdot C_6H_4\cdot \underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}C_6H_4\cdot \underset{(3)}{OH}$$

7,7 A.-St.

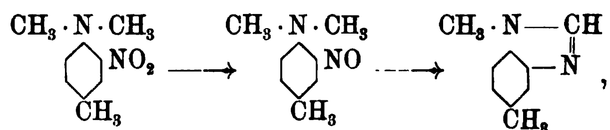
Die gelbe Farbe der Kathodenflüssigkeit schlägt alsbald in Dunkelbraun um und hellt sich erst gegen Schluß der Stromzufuhr wieder etwas auf. Man säuert die reduzierte Lösung mit Essigsäure schwach an, kristallisiert den flockigen, graubraunen Niederschlag aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um und erhält so gelbbraune, bei 204° schmelzende Nadeln von m-Azophenol; durch Acetylierung auf dem üblichen Wege gewinnt man daraus das bei 137°—138° schmelzende Diacetyl-m-azophenol in gelbroten Nadeln. Den im Filtrat zurückgebliebenen Rest von m-Azophenol kann man durch Ausäthern nur mangelhaft gewinnen; die Gesamtausbeute an Azophenol ist mittelmäßig.

Das m-Nitrophenol verhält sich also, wie es nach den bekannten Regeln bei der elektrolytischen Reduktion von Mononitrokörpern in

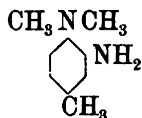
alkalischer Lösung vorauszusehen war. Es erweist sich hierbei dem m-Nitranilin analog, das ja auch bei alkalischer Reduktion in die Azoreihe, in das m-Diaminoazobenzol übergeht. Ferner entspricht das m-Nitrophenol diesen Regeln, indem es als Metaverbindung zum Azokörper führt, während die o- und p-Nitrophenole durch ihre Befähigung, zwischendurch Chinonimide zu bilden, direkt Amine geben, also wieder ganz den Nitranilinen entsprechend, wo die m-Verbindung zwischendurch auch kein Chinondiimid infolge ihrer Konstitution bilden kann, während die o- und p-Verbindungen dies vermögen.

Über den Einfluß des Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper macht W. Löb (Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 778 [1902]) eine vorläufige Mitteilung, worin er ein Arbeitsprogramm aufstellt.

J. Pinnow hat in einer früheren Arbeit (Journ. f. prakt. Chem. **63**. 352—363 [1901]; Ref. Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 779; dieses Jahrb. **8**. 597) gefunden, daß bei der elektrochemischen Reduktion des m-Nitrodimethyl-p-Toluidins nach W. Löb im Kurzschlußelement neben Dimethyltoluylendiamin reichliche Mengen von Dimethylbenzimidazol entstehen, während das Benzimidazol ausbleibt, wenn man rein chemisch mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Graphit reduziert. Die Fortsetzung dieser Versuche (Journ. f. prakt. Chem. **65**. 579—585 [1902]) zeigt, daß der Zusatz von Graphitpulver die Reaktion beschleunigt, und der Unterschied in dem Ergebnis der chemischen und der elektrolytischen Reduktion wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß der Nitrosokörper, welcher als erste Reduktionsstufe des Nitrokörpers entsteht und durch Wasserabspaltung das Dimethylbenzimidazol liefert:



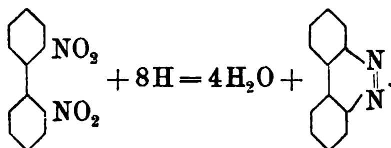
bei der rasch verlaufenden chemischen Reduktion sogleich weiter bis zum Dimethyloluylendiamin:



reduziert wird; im Kurzschlußelement dagegen überzieht sich die Kathode mit einer Schicht des schwerlöslichen Zinnchloriddoppelsalzes des Nitrodimethyltoluidins, wodurch die Reduktionswirkung gehemmt

und die Nitrosoverbindung der Kondensation zum Benzimidazol anheimgegeben wird. Das unbeständige Nitrosodimethyltoluidin selbst konnte nicht gefaßt werden.

Th. Wohlfahrt berichtet (Journ. f. prakt. Chem. **65**. 295—297 [1902]) über die Reduktion des 2,2-Dinitrodiphenyls zu Phenazon. Die Reduktion wird in dem bekannten, von Elbs und Kopp (Zeitschr. f. Elektroch. **5**. 109) beschriebenen Apparat ausgeführt und verläuft quantitativ nach der Gleichung:



Anode: Blei; Kathode: Nickeldrahtnetz; Anodenflüssigkeit: Sodalösung.

Kathodenflüssigkeit: 10 g 2,2-Dinitrodiphenyl, dargestellt nach den Angaben von St. von Niementowski (Ber. **34**. 3325 [1901]), gelöst in 220 ccm siedendem Alkohol und gemischt mit einer Lösung von 2 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser; Kathodenstromdichte 5—6 Amp. auf 1 qdm. Nach einer Stromzufuhr von 9 A.-St. statt der berechneten 8,8 A.-Std. wird die heiße Lösung filtriert, auf die Hälfte eingedampft, durch Wasserzusatz das Phenazon gefällt und durch mehrfaches Auflösen in 10prozentiger Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak gereinigt. Man erhält so reines Phenazon in feinen, grüngelben, bei 156° schmelzenden Kristallen mit den von E. Täuber (Ber. **24**. 3085 [1891]) beschriebenen Eigenschaften. Die Ausbeute beträgt 95 % der Theorie.

Unter den angegebenen Bedingungen bleibt die Reduktion bei der Bildung des Phenazons stehen; nach dem Boehringerschen Verfahren des D. R. P. Nr. 116942 mit Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure erhält man jedoch leicht aus Phenazon das salzsaure Dihydrophenazon $C_{12}H_8(NH)_2 \cdot HCl$ als weißen Niederschlag im Kathodenraum.

Das Boehringersche D. R. P. Nr. 123813 (1900) (dieses Jahrb. **8**. 589): Reduktion von Nitrokörpern und Azokörpern unter Verwendung von Zinn, reduziert in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure und gewinnt das Zinn wieder durch kathodische Ausfällung.

Ein ganz ähnliches Ziel steckt sich das D. R. P. Nr. 127815 (1901) von C. F. Boehringer & Söhne mit dem Patentanspruch: Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen, darin bestehend, daß man auf die Nitro-

verbindungen in saurer Flüssigkeit Kupfer einwirken läßt. Die Nitrokörper sind ausgesprochene Oxydationsmittel und werden in sauren Flüssigkeiten nicht bloß durch solche Metalle zu Aminen reduziert, welche mit verdünnten Säuren leicht Wasserstoff entwickeln, sondern auch durch Kupfer. Dieser Umstand bietet deswegen technische Vorteile, weil das Kupfer besonders leicht und vollkommen durch elektrolytische Fällung aus der Lauge wieder zu gewinnen ist.

Das Verfahren des D. R. P. Nr. 127727 (1900) der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning zur Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege vermeidet die Anwendung von Diaphragmen auf Grund der Beobachtung, daß aromatische Nitrokörper in wässerig-alkalischer Suspension an einer Kathode von großer Oberfläche zu Azoxykörpern reduziert werden, ohne daß die im nämlichen Raum untergebrachte Anode eine störende Wirkung ausübt. Diese durch die Patentbeschreibung bekannt gegebene Tatsache ist übrigens schon in der Zeitschr. f. Elektroch. 7. 337 (1900) durch W. Löb mitgeteilt, der angibt, daß bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol zu Azoxybenzol ein Diaphragma entbehrlich ist, wenn das Nitrobenzol in wässeriger Alkalilauge durch ein Rührwerk suspendiert wird.

C. F. Boehringer & Söhne teilen im D. R. P. Nr. 130742 (1901) mit, daß die elektrochemische Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen nicht bloß in saurer, sondern auch in alkalischer und alkalisalzhaltiger Suspension gelingt, wenn man eine Kupferkathode, nötigenfalls unter Zusatz von Kupferpulver, verwendet. Auch solche Nitrokörper, welche nach dem Verfahren von Elbs Azoverbindungen liefern, gehen unter den genannten Umständen in Amine über; beispielsweise liefert m-Nitranilin kein m-Diaminoazobenzol, sondern m-Phenylendiamin. Ausgenommen die Fälle, wo das Amin durch Alkali angegriffen wird, sind die Ausbeuten fast quantitativ, und mit der elektrochemischen Reduktion in alkalisalzhaltiger Flüssigkeit kann die Gewinnung von Chlor und Alkali verbunden werden, was einen großen Vorzug dieses Verfahrens gegenüber den in saurer Lösung bedeutet. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen, darin bestehend, daß man die Nitroverbindungen in wässeriger, alkalischer und alkalisalzhaltiger Flüssigkeit mittels einer kupfernen oder verkupferten Kathode mit oder ohne Zusatz von Kupferpulver der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt. (Vergleiche bezüglich dieses Patents die Bemerkungen von K. Elbs und K. Brand (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 788 [1902]). Das Zusatzpatent D. R. P. Nr. 131404

(1901) derselben Firma beansprucht die Verwendung von Kathoden aus beliebigem Metall unter Zusatz von Kupferpulver oder Kupfersalzen an Stelle von Kupferkathoden.

Die Am. Pat. Nr. 700670, 700671 und 700672 von M. Buchner sowie die Engl. Pat. Nr. 4175 (1900) und Nr. 19679 (1900) von Johnson (C. F. Boehringer & Söhne) stimmen in der Hauptsache überein mit den D. R. P. Nr. 116942, 117007 und 121835, welche das bekannte Boehringersche Verfahren zur elektrochemischen Darstellung von Aminen aus Nitrokörpern und Azokörpern beschreiben.

J. Möller gibt in der Elektroch. Zeitschr. **8.** 239—244 und **9.** 7, 27 eine Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse der elektrolytischen Reduktion aromatischer und fetter Nitrokörper in saurer und in alkalischer Lösung unter Berücksichtigung der aufgestellten Theorien und Regeln.

Über die Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberkathoden in schwefelsaurer Lösung haben J. Tafel und

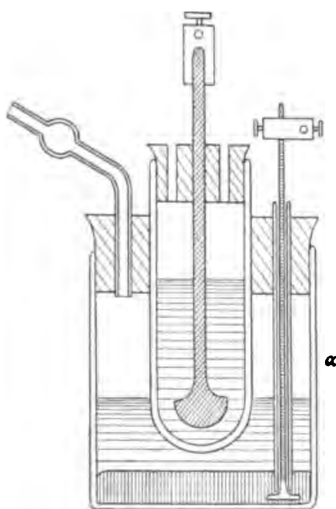
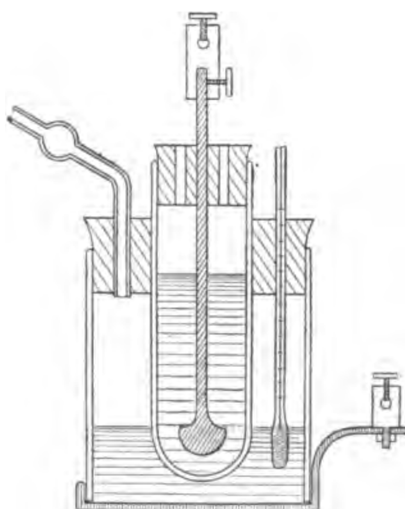


Fig. 105.


Fig. 106.

K. Schmitz an Karboxylverbindungen quantitative Untersuchungen gemacht (Zeitschr. f. Elektroch. **8.** 281—288 [1902]). Um einfache Vergleiche zu ermöglichen, wurden wagerechte Kathoden benutzt; der Bau der Apparate ist ohne weitere Beschreibung aus den beistehenden Abbildungen ersichtlich; der Quecksilberapparat (Fig. 105) besitzt einen Glasbecher, der Bleiapparat (Fig. 106) einen Glaszylinder, eingekittet in die pfannenförmige Bleikathode, welche nach der be-

kannten Vorschrift (Ber. 33. 2215 [1900]) präpariert sind. Zuerst wurden die Stromausbeuten bei der Reduktion von Kaffeïn in schwefelsaurer Lösung verglichen; Fig. 107, wo Kurve *a* den Verlauf beim Quecksilber, Kurve *b* beim Blei bedeutet; es zeigt sich, daß am Quecksilber die Ausbeute anfänglich 84—85 % beträgt und dann mit der Verarmung des Elektrolyten an Kaffeïn stetig sinkt, daß dagegen am Blei erst einige Minuten nach Beginn der Elektrolyse das Maximum der Ausbeute mit 50—53 % erreicht wird, worauf ein regelmäßiges Sinken folgt. Am Blei geht die Abnahme der Ausbeute fast auf der ganzen Strecke nahezu proportional der Konzentrationsabnahme des Kaffeïns, am Quecksilber sinkt die Ausbeute weit rascher als die Konzentration. An wagerechten Bleikathoden ist die Reduktion etwas schwächer als an senkrechten, aber regelmäßiger, weshalb die wagerechte Anordnung sich für messende Versuche besser eignet. Schwache Amalgamierung des Bleis setzt die kathodische

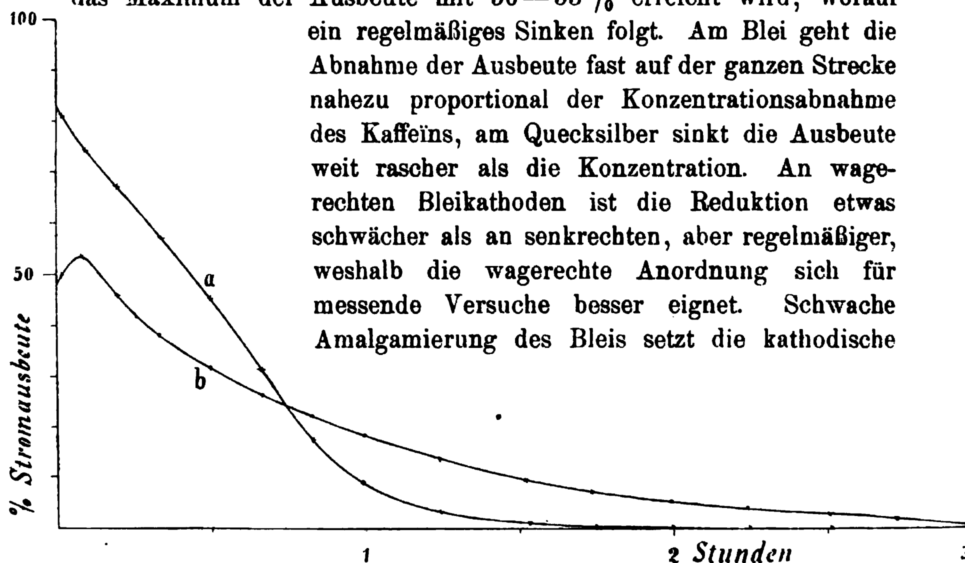
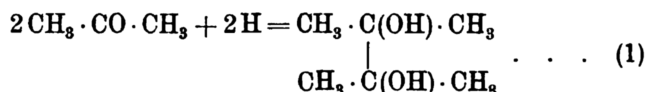


Fig. 107.

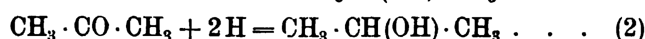
Reduktionswirkung herab, starke erhöht sie; jedoch hält diese Erhöhung nicht an, sondern geht bald ungefähr auf den dem reinen Blei entsprechenden Wert zurück. Setzt man der Quecksilberkathode Zinn zu, so verschlechtert sich die Reduktionswirkung, und zwar sinkt die Wirkung sehr stark bis zu einem Zinngehalte von 1—1,5 %, um dann bei weiterer Vermehrung des Zinngehalts wieder ein wenig anzusteigen. Dieses Verhalten veranschaulicht Fig. 108; Kurve *a* bezieht sich auf reines Quecksilber, die übrigen auf Amalgame mit folgenden Gehalten an Zinn: *b* 0,25 %; *c* 0,5 %; *d* 1 %; *e* 1,5 %; *f* 5 %; *g* 10 %; *h* 25 %.

Am Quecksilber entwickelt sich der Wasserstoff gasförmig erst, wenn er unter höherem Druck steht als am Blei, und es ließ sich deshalb erwarten, daß man mit Quecksilberkathoden nicht bloß, wie die obigen Versuche beweisen, quantitativ, sondern auch qualitativ stärkere Reduktionswirkung erzielen würde als mit Bleikathoden. Dies

trifft tatsächlich zu, wenn auch zur Zeit reine Fälle als Belege noch ausstehen und man sich mit den Beobachtungen am Aceton und am Kampfer begnügen muß. Nach den Angaben von K. Elbs (Zeitschr. f. Elektroch. 7. 644 [1901]) liefern die meisten Ketone, in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden reduziert, Gemische von Pinakonen und Alkoholen, und beim Aceton hat E. Merck sich die gleichzeitige Reduktion zu Pinakon (1) und Isopropylalkohol (2)

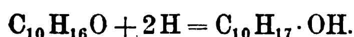


$$2\,CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + 2\,H = \begin{array}{l} CH_3\cdot C(OH)\cdot CH_3 \\ \quad\;\; | \\ CH_3\cdot C(OH)\cdot CH_3 \end{array} \quad . \; . \; . \quad (1)$$



$$CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + 2\,H = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \quad . \; . \; . \quad (2)$$

durch das D. R. P. Nr. 113719 schützen lassen. An einer Quecksilberkathode geht nun die Reduktion nicht nur rascher, sondern auch weiter, und als einziges Produkt erhält man in guter Ausbeute Isopropylalkohol. Ferner wird Kampfer so schwer angegriffen, daß er sich in saurer Lösung an Bleikathoden überhaupt nicht mit befriedigendem Erfolge reduzieren läßt, an einer Quecksilberkathode aber in schwefelsaurer Lösung verwandelt er sich mit einer Ausbeute von 45% in Borneol, den entsprechenden sekundären Alkohol:



$$C_{10}H_{16}O + 2\,H = C_{10}H_{17}\cdot OH.$$

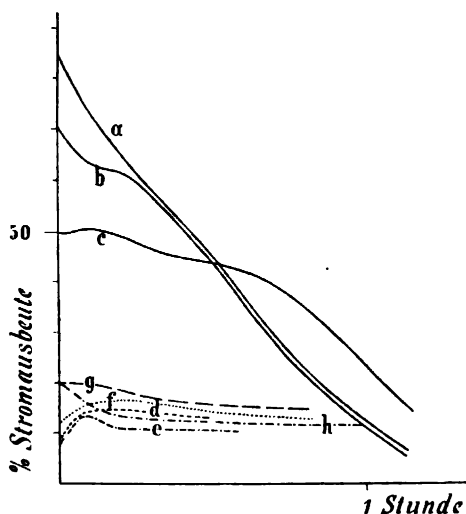


Fig. 108.

K. Elbs und K. Brand haben eine Reihe von fetten, fettaromatischen und aromatischen Ketonen in alkalischer und in saurer Lösung an Bleikathoden reduziert (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 783—788 [1902]). Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die elektrochemische Reduktion von Ketonen in alkalischer Lösung an Bleikathoden liefert die nämlichen Produkte, wie die chemische Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Alkali; aus den rein aromatischen Ketonen bilden sich überwiegend die sekundären Alkohole, und das Verfahren eignet sich deshalb in vielen Fällen als Darstellungsmethode der Benzhydrole.

2. Die elektrochemische Reduktion von Ketonen in saurer Lösung (verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure) an Bleikathoden führt zu Pinakonen; falls diese gegen Säuren empfindlich sind, erhält man an ihrer Stelle die entsprechenden α-, bezw. β-Pinakoline. Aus diesem Grunde ist das elektrochemische Verfahren nicht so allgemein als Darstellungsmethode aromatischer Pinakone verwendbar, wie die von Elbs und Schmitz (Journ. f. prakt. Chem. **51**. 591—592 [1895]) ausgearbeitete Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub. Anderseits wirkt aber die elektrochemische Reduktion kräftiger als Zinkstaub und Eisessig, und die für dieses Reduktionsmittel aufgestellten Gesetzmäßigkeiten gelten für sie nicht; es werden fette Ketone gleich wie aromatische reduziert, nur mit dem Unterschied, daß aus fetten und fettaromatischen Ketonen sekundäre Alkohole und Pinakone nebeneinander, aus rein aromatischen Ketonen im wesentlichen nur Pinakone entstehen.

Im folgenden finden sich die Belege für diese Sätze im Auszug.

A. Reduktion von Ketonen in alkalischer Lösung an Bleikathoden.

1. Aceton.

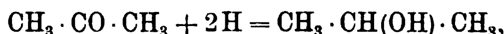
Bad: Becherglas mit eingesetzter Tonzelle als Anodenraum.

Anode: Bleirohrschlange.

Anodenflüssigkeit: Konzentrierte Sodalösung.

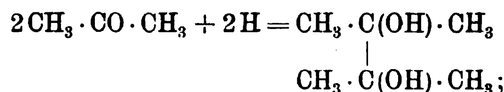
Kathode: Gelochter Bleizylinder von 600 qcm einseitiger Oberfläche, vorbehandelt nach den Angaben von Tafel, Ber. **33**. 2209—2224.

Kathodenflüssigkeit: Mischung aus 300 ccm Aceton und 200 ccm 10prozentiger Natronlauge. Die Temperatur wird auf etwa 16° gehalten durch Wasserkühlung des Bades von außen und von innen (mittels der Bleirohranode). Mit einer Stromdichte von 0,3 Amp. auf 100 qcm werden 310 A.-St. zugeführt. Während der Reduktion entweicht immer Wasserstoff, der Aceton mitnimmt, wodurch merkliche Verluste entstehen. Dem Übelstand, daß bald Trennung der Kathodenflüssigkeit in zwei Schichten, eine untere, stark alkalische und eine obere, überwiegend acetonhaltige, eintritt, muß durch häufiges Rühren abgeholfen werden. Man erhält eine mäßige Ausbeute an Isopropylalkohol:



$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2H = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3,$$

eine sehr geringe an Pinakon:



$$2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2H = \begin{array}{l} CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3 \\ \quad\;\; | \\ CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3; \end{array}$$

nebenbei bilden sich noch Mesityloxyd, Phoron und andere Kondensationsprodukte.

Ersetzt man in der Kathodenflüssigkeit das Ätznatron durch Natriumacetat, so bedeutet das keine merkliche Verbesserung.

2. Methyläthylketon

verhält sich wie Aceton; die Ausbeuten sind hier noch ungünstiger.

3. Acetophenon.

Das Bad ist ebenso eingerichtet wie bei der Reduktion des Acetons. Kathodenflüssigkeit:

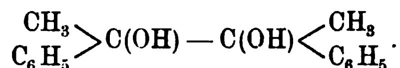
20 g Acetophenon,
325 ccm Alkohol von 96%,
75 ccm Wasser,
4 g kristallisiertes Natriumacetat.

Während der Elektrolyse wird auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; mit einer Stromdichte von 0,5 Amp. auf 100 qcm werden statt der für die Bildung des sekundären Alkohols



$$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2H = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5,$$

berechneten 9 A.-St. deren 10 zugeführt, da stetig etwas Wasserstoff gasförmig entweicht. Nach Beendigung der Reduktion neutralisiert man die Kathodenflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, destilliert sofort den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, wäscht das ausgefällte Öl im Scheidetrichter mit Wasser zur Entfernung des Natriumsulfats, nimmt es in Äther auf, trocknet diese Lösung mit Chlorcalcium und läßt sie verdunsten. Aus dem abgeschiedenen Öl schießen dicke, derbe Prismen an, die man absaugt, rasch mit etwas Alkohol wäscht und zwischen Fließpapier trocknet; das abgesaugte, durch Erwärmen von Alkohol befreite Öl liefert allmählich eine weitere, mit der ersten übereinstimmende Kristallisation. Die Prismen bestehen aus reinem Acetophenonpinakon



$$\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>C(OH)-C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Sie schmelzen unzersetzt bei 120° und kristallisieren aus Weingeist in langen Spießen, nicht, wie aus Methylphenylcarbinol, in derben Prismen. Die Ausbeute beträgt 7—8 g.

Durch fraktionierte Destillation des Öls erhält man in mäßiger Ausbeute eine konstant bei 202° siedende, farblose Flüssigkeit, reines Methylphenylcarbinol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

4. Benzophenon.

Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 30 g Benzophenon und 6 g kristallisiertes Natriumacetat in 500 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser. Stromzufuhr: 10 A.-St. statt der für die Reduktion zum sekundären Alkohol berechneten 8,9 A.-Std. bei einer Stromdichte von 0,6 Amp. auf 100 qcm. Die Wasserstoffentwicklung ist ganz gering; die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit geschieht wie beim Acetophenon. Das kristalline Rohprodukt kristallisiert man aus warmem Petroläther um und erhält dadurch reines, bei 67°—68° schmelzendes Benzhydrol in einer Ausbeute bis zu 90% der Theorie. Die Reduktion verläuft also fast quantitativ nach der Gleichung



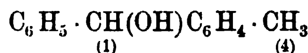
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2H = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$$

und eignet sich vorzüglich als Darstellungsmethode des Benzhydrols.

5. Phenyl-p-Tolylketon.

Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 30 g Phenyltolylketon und 6 g Natriumacetat in 500 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser.

Stromzufuhr: 9 A.-Std. statt der für die Carbinolbildung erforderlichen 8,46 A.-Std. mit einer Stromdichte von 0,6—0,8 Amp. auf 100 qcm; anfänglich keine, später geringe Wasserstoffentwicklung. Aufarbeitung der reduzierten Lösung wie beim Benzophenon. Man erhält 80—90% der theoretischen Ausbeute an Phenyl-p-Tolylcarbinol



$$C_6H_5 \cdot CH(OH)\underset{(1)}{C_6H_4} \cdot \underset{(4)}{CH_3}$$

vom Schmelzpunkt 52°; somit empfiehlt sich auch hier die elektrochemische Reduktion als Darstellungsmethode.

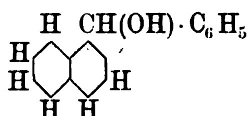
6. Phenyl-m-Xylylketon.

Reduktion und Verarbeitung wie beim Benzophenon. Das Reduktionsprodukt ist seinem sonstigen Verhalten nach Phenyl-m-Xylylcarbinol, kristallisiert aber nicht wie das früher von Elbs (Journ. f. prakt. Chem. **35**. 469 [1887]) erhaltene Carbinol in bei 57° schmelzenden Prismen, sondern bleibt flüssig, auch nach Impfung mit kristallisiertem Phenyl-m-Xylylcarbinol.

7. Phenyl-α-Naphthylketon.

Kathodenflüssigkeit: 30 g Phenyl-α-Naphthylketon und 6 g kristallisiertes Natriumacetat, gelöst in 550 ccm siedendem Alkohol und 50 ccm Wasser. Stromzufuhr statt der theoretisch verlangten

7,2 A.-St. 8,0 A.-St. mit einer Stromdichte von anfänglich 1 Amp., später 0,8—0,6 Amp. auf 100 qcm. Auf der Kathode und der Tonzelle ausgeschiedenes Reduktionsprodukt wird durch Abspülen mit siedendem Alkohol, dann mit Äther der Kathodenflüssigkeit zugeführt, die ganze Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Wasser gewaschen. Erstarrt es hierbei, so saugt man die Kristallmasse ab, andernfalls nimmt man das Öl in Äther auf, filtriert die Lösung, versetzt sie mit etwas Alkohol und läßt sie durch langsame Verdunstung kristallisieren. Aus der rohen Kristallmasse erhält man durch Umkristallisieren aus Ätheralkohol reines Phenyl-α-Naphthylcarbinol



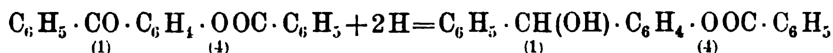
vom Schmelzpunkt 86,5°. Die Ausbeute ist befriedigend trotz der erheblichen Verluste bei der Reinigung.

8. p-Oxybenzophenon

läßt sich nach dem oben angewendeten Verfahren nicht reduzieren, weil sich auf die Kathode eine schwarzgraue Schicht niederschlägt, welche die kathodische Reduktionswirkung hindert, so daß der Wasserstoff unbenutzt entweicht.

9. p-Oxybenzophenonbenzoat.

Günstiger als das p-Oxybenzophenon verhält sich sein Benzoësäureester, der in mäßiger Ausbeute nach der Gleichung:



$$C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{(1)}{C_6}H_4 \cdot \underset{(4)}{O}OC \cdot C_6H_5 + 2H = C_6H_5 \cdot \underset{(1)}{C}H(OH) \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{O}OC \cdot C_6H_5$$

das p-Oxybenzhydrolbenzoat liefert. Weiße, filzähnlich verwachsene, bei 112°—113° schmelzende Nadeln.

10. Tetramethyl-p-Diaminobenzophenon.

Das technische Michlersche Keton muß vor der Reduktion aus Alkohol umkristallisiert werden.

Kathodenflüssigkeit: 20 g Tetramethyldiaminobenzophenon, 460 ccm Alkohol, 40 ccm Natronlauge von 10%. Stromzufuhr 4,2 A.-St., Stromdichte 0,75 Amp.

Aus Benzol kristallisiert das in gewohnter Weise erhaltene Rohprodukt in farblosen, triklinen Prismen, die bei 96° schmelzen, also reines Tetramethyldiaminobenzhydrol sind; die Ausbeute an reinem Carbinol beträgt etwa 60% der Theorie.

11. Dibenzylketon.

Die Reduktion des Dibenzylketons verläuft anscheinend wie die der anderen Ketone, die Natur des öligen Reduktionsprodukts war aber bisher nicht mit Sicherheit festzustellen.

Ein Versuch, bei der Reduktion ohne Diaphragma zu arbeiten, wurde mit Benzophenon angestellt. Er ergab Benzhydrol, aber in schlechter Ausbeute und stark durch harzige Stoffe verunreinigt; das Diaphragma läßt sich also nicht wohl entbehren.

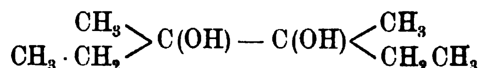
B. Reduktion von Ketonen in saurer Lösung an Bleikathoden.

1. Aceton.

Das Bad wird genau so angeordnet wie bei der Reduktion in alkalischer Lösung. Anodenflüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure von 5—10 %. Kathodenflüssigkeit: 300 g Aceton, gelöst in 300 ccm 10prozentiger Schwefelsäure. Stromzufuhr: 320 A.-St. mit einer mittleren Stromdichte von 0,5 Amp. auf 100 qcm. Durch Wasserkühlung wird die Temperatur auf 15—16° gehalten und gelegentlich die aus dem Kathodenraum in den Anodenraum ausgewanderte Schwefelsäure ersetzt. Kondensationsprodukte, wie Mesityloxyd und Phoron, treten nur spärlich auf. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Kathodenflüssigkeit mit fester Soda neutralisiert und mit Pottasche ausgesalzen. Die auf der Salzlösung schwimmende Schicht von Aceton, Isopropylalkohol und Pinakon wird abgehoben und fraktioniert destilliert. Man erhält etwa 120 g reinen, bei 83° siedenden Isopropylalkohol und 60 g kristallisiertes, bei 49,5° schmelzendes Pinakonhydrat. (Im Winter kristallisiert aus der Kathodenflüssigkeit ohne weiteres bei längerem Stehen die Hauptmenge des Pinakonhydrats in reinem Zustand aus; gewinnt man dagegen das Pinakon durch fraktionierte Destillation, so fängt man den zwischen 150° und 180° übergehenden Anteil auf, versetzt ihn unter kräftigem Rühren tropfenweise mit Wasser und saugt den Kristallbrei von Pinakonhydrat ab.)

2. Methyläthylketon.

Die Reduktion des Methyläthylketons verläuft der des Acetons analog; man erhält die bei 50° schmelzende Modifikation des Methyläthylpinakons

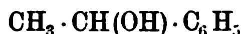


$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{matrix} > C(OH) - C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\,CH_3 \end{matrix}$$

und bei 99° siedenden sekundären Butylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Die Reinigung der Produkte ist schwierig und die Ausbeute unbefriedigend.

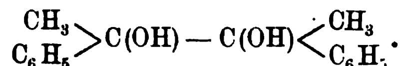
3. Acetophenon.

Bei der Reduktion entstehen ungefähr gleiche Mengen Methylphenylcarbinol



$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$$

und Acetophenonpinakon

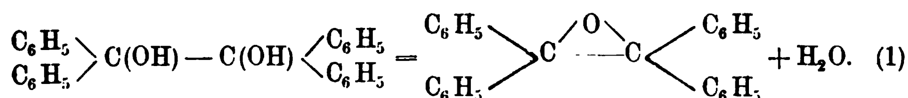


$$\frac{CH_3}{C_6H_5}\!>\!C(OH) - C(OH)\!<\!\frac{CH_3}{C_6H_5}.$$

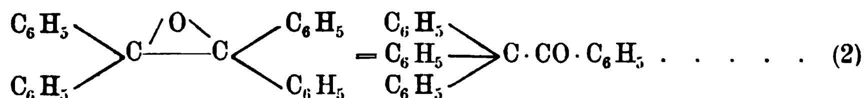
Kathodenflüssigkeit: 20 g Acetophenon, 320 ccm Alkohol (96 %) 40 g Schwefelsäure (10prozentig), 35 g Wasser; in der Siedehitze reduziert mit einer Stromzufuhr von 10,5 A.-Std. bei einer Stromdichte von 0,5—0,8 Amp. Nach Beendigung der Reduktion wird die Kathodenflüssigkeit mit fester Soda neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und das rückständige Öl in der gleichen Weise verarbeitet wie bei der alkalischen Reduktion des Acetophenons. Man erhält ungefähr 7,5 g reines, bei 120° schmelzendes Acetophenonpinakon und ebensoviel reines, bei 202° siedendes Methylphenylcarbinol. Die Ausbeuten stimmen also ziemlich mit denen bei alkalischer Reduktion überein, die Reduktion in saurer Lösung ist aber bequemer.

4. Benzophenon.

Hier gestaltet sich die Reduktion verwickelter; als Hauptprodukte entstehen Benzophenonpinakon und Benzhydrol, als Nebenprodukt Diphenylmethan. Benzophenonpinakon ist jedoch in dem sauren Elektrolyten unbeständig und verwandelt sich unter Wasserabspaltung in α-Benzpinakolin unter der Einwirkung verdünnter Phosphorsäure (1), in β-Benzpinakolin unter der von verdünnter Schwefelsäure (2):



$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!C(OH) - C(OH)\!<\!\frac{C_6H_5}{C_6H_5} = \frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!C\overset{O}{—}C\!<\!\frac{C_6H_5}{C_6H_5} + H_2O. \quad (1)$$



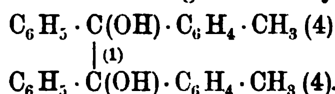
$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!C\overset{O}{—}C\!<\!\frac{C_6H_5}{C_6H_5} = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C \cdot CO \cdot C_6H_5 \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Reduziert man unter den beim Acetophenon angegebenen Bedingungen, also in der Wärme mit mäßiger Stromdichte, so tritt als Hauptprodukt β-Benzpinakolin auf; Erhöhung der Stromdichte und Ersatz des Alkohols in der Kathodenflüssigkeit durch Aceton ändert daran nichts; bei sehr geringer Stromdichte und niedriger Temperatur (0° bis + 2°) tritt das β-Benzpinakolin ganz zurück, und es entsteht wesentlich Benzhydrol neben Diphenylmethan — die Reduktion geht

also wie bei manchen Nitrokörpern bei niedriger Stromdichte und Spannung weiter als bei hoher Stromdichte und hoher Spannung. Ersetzt man gleichzeitig den Alkohol durch Aceton und die Schwefelsäure durch Phosphorsäure, so erhält man in der Wärme und bei hoher Stromdichte in befriedigender Ausbeute α-Benzpinakolin. Dieses kristallisiert aus der Kathodenflüssigkeit mit Kristallaceton aus; durch Umkristallisieren aus Aceton gewinnt man mehrere Millimeter große, klare, körnige Kristalle, die ihr Kristallaceton an der Luft unter Verwitterung rasch abgeben; die Verbindung enthält der Analyse zufolge 5 Mol Kristallaceton.

5. Phenyl-p-Tolylketon.

Bei geringer Stromdichte in niederer Temperatur entsteht als Reduktionsprodukt Phenyl-p-Tolylcarbinol neben Phenyl-p-Tolylpinakon; bei höherer Stromdichte und höherer Temperatur tritt die Carbinolbildung ganz zurück, und die elektrochemische Reduktion eignet sich sehr gut zur Darstellung des Phenyltolylpinakons

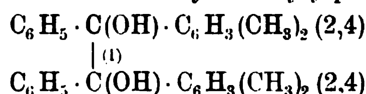

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\,(4) \\ |\,(1) \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\,(4). \end{array}$$

Kathodenflüssigkeit: 10 g Phenyl-p-Tolylketon, 180 ccm Alkohol, 20 g 10prozentige Schwefelsäure; Stromzufuhr 1,5 A.-St. mit 2 Amp. auf 100 qcm; Elektrolyt siedend. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle werden abfiltriert, das Filtrat mit Sodalösung neutralisiert und ein Teil des Alkohols abgedunstet, worauf eine weitere Menge Pinakon auskristallisiert. Man erhält im ganzen 8,7 g reines, bei 164° schmelzendes Pinakon, entsprechend 87 % der theoretischen Ausbeute.

6. Phenyl-m-Xylylketon.

Hier verläuft die Reduktion wie beim Phenyltolylketon, doch verwendet man wegen der Schwerlöslichkeit des Phenyl-m-Xylylpinakons in Alkohol besser Aceton als Lösungsmittel.

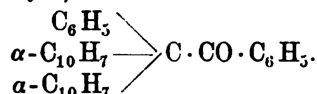
Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 20 g Phenylxylylketon in 180 ccm Aceton und 20 ccm Schwefelsäure von 10 %. Stromzufuhr 3 A.-St. mit einer Stromdichte von 4 Amp. auf 100 qcm. Beim Erkalten scheidet sich reines Phenyl-m-Xylylpinakon


$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2\,(2,4) \\ |\,(1) \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2\,(2,4) \end{array}$$

in gut ausgebildeten, bei 167° schmelzenden Kristallen aus. Das später ausfallende Öl liefert, aus Benzol umkristallisiert, noch etwas Pinakon. Die Gesamtausbeute beträgt nur 40—50 % der Theorie.

7. Phenyl-α-Naphtylketon.

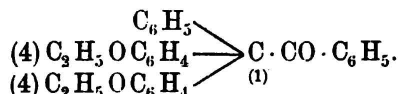
Infolge der Empfindlichkeit des Phenylnaphtylpinakons gegen Säuren erhält man bei der in üblicher Weise ausgeführten Reduktion nicht dieses, sondern sein Umwandlungsprodukt, das bei 134° schmelzende Phenyl-α-Naphtyl-β-Pinakolin



Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig.

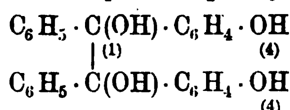
8. p-Äthoxybenzophenon

verhält sich bei der Reduktion genau wie das Phenyl-α-Naphtylketon; man erhält in mäßiger Ausbeute das bei 110° schmelzende p-Äthoxybenz-β-Pinakolin



9. p-Oxybenzophenon

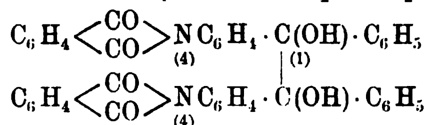
liefert das normale Reduktionsprodukt p-Oxybenzpinakon



als gelblichweißes, bei 80° schmelzendes Pulver, freilich in unbefriedigender Ausbeute.

10. Phtalyl-p-Aminobenzophenon (Benzoylphtalanil)

wird gleichfalls zum Pinakon reduziert. Die Ausbeute an dem unscharf bei 140° schmelzenden Phtalylaminobenzophenonpinakon



ist mangelhaft.

Über die oben erwähnte elektrochemische Reduktion des p-Tetramethyldiaminobenzophenons berichten auch F. Escherich und M. Moest. Sie haben gefunden, daß in schwefelsaurer Lösung je nach Wahl der Elektroden entweder in der Hauptsache das p-Tetramethyldiaminobenzhydrol $\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}>CH(OH)$ oder das p-Tetramethyldiaminobenzophenonpinakon

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}>C\cdot OH$$
$$|$$
$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}>C\cdot OH$$

oder beide Stoffe gleichzeitig sich bilden. So erhält man z. B. bei Verwendung von Kupferkathoden in verdünnter schwefelsaurer Lösung fast ausschließlich (bis zu 80% der Theorie) das Pinakon, Nickelkathoden liefern unter den gleichen Bedingungen etwa gleiche Mengen Pinakon und Hydrol, während bei Benutzung von Bleikathoden und Quecksilberkathoden der Hauptsache nach Hydrol entsteht.

Von geringerem Einfluß als das Elektrodenmaterial, aber doch noch bemerkenswert, ist die Konzentration der Säure. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Pinakonreaktion um so leichter eintritt, je konzentrierter die Lösung der Säure ist.

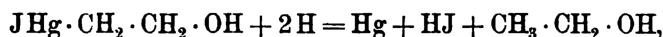
Im Gegensatz zu den meisten elektrolytischen Reduktionsverfahren ist besonders hervorzuheben, daß dabei die Anwendung getrennter Elektrodenräume nicht erforderlich ist. Man erhält vielmehr die gleiche Ausbeute, ob man mit oder ohne Diaphragma arbeitet, da das einmal gebildete Hydrol durch den anodischen Sauerstoff nicht mehr verändert wird.

Behufs Darstellung des Hydrols werden 100 g p-Tetramethyldiaminobenzophenon in einem Becherglase in 400 ccm 37prozentiger Schwefelsäure gelöst, mit 1600 ccm Wasser verdünnt, eine zylindrische Bleiblechkathode von 650 qcm Oberfläche und eine Bleiblechanode von 70 qcm Fläche eingesetzt und mit einer von anfänglich 7 Amp. auf schließlich 3 Amp. sinkenden Stromstärke 28 A.-Std. zugeführt. Dann wird mit Wasser auf 20 l aufgefüllt, unter kräftigem Umrühren bis zur Blaufärbung Natronlauge zugesetzt, wobei etwa 2 g unangegriffenes Keton ausfallen, filtriert und durch Zugabe von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion das Tetramethyldiaminobenzhydrol ausgefällt.

Zur Darstellung des Pinakons wird eine Lösung von 20 g Tetramethyldiaminobenzophenon in einer Mischung aus 80 ccm 37prozentiger Schwefelsäure und 100 ccm Wasser zwischen einer Platinblechanode und einer Kupferblechanode von 60 qcm Oberfläche mit einer Stromdichte von 1,5 Amp./qdm bei Zimmerwärme elektrolysiert. Nachdem das $1\frac{1}{2}$fache der theoretischen Stromzufuhr eingeleitet ist, wird die Kathodenflüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge gefällt, die Fällung abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen, hierauf getrocknet, gepulvert und das graugrüne Pulver zur Entfernung des Hydrols gründlich mit Alkohol extrahiert. Die Menge des so erhaltenen, weißen Tetramethyldiaminobenzophenonpinakons beträgt etwa 75% des Ketons. Das Pinakon ist in Wasser und Alkohol unlöslich, kristallisiert aber aus siedendem Benzol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 210—211° schmelzen und sich am Lichte allmählich gelb färben.

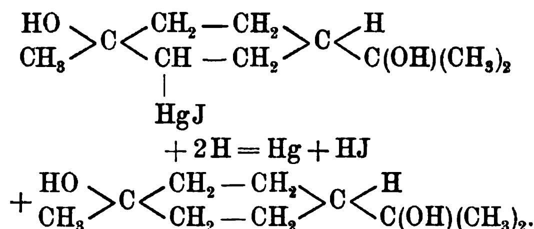
Das D. R. P. Nr. 139567 (1902) der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning beansprucht ein Verfahren zur Reduktion von Indigo, darin bestehend, daß man Sulfitlösungen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Indigo elektrolysiert. Es handelt sich darum, die mittels Hydrosulfiten sehr gut verlaufende Reduktion von Indigo zu Indigweiß elektrochemisch nutzbar zu machen. Dieser Zweck wird durch ein Kombinationsverfahren erreicht, wobei in Gegenwart von Indigo Sulfitlösungen kathodisch in Hydrosulfite verwandelt werden, welche fortlaufend die Reduktion des Indigos bewirken und an der Kathode wieder zurückgebildet werden. Die Arbeitsbedingungen, wie Stromdichte, Kathodenmaterial usw., können in weiten Grenzen schwanken. Wenn der Elektrolyt alkalisch ist oder wird, so erhält man eine Küpe, andernfalls Abscheidung von festem, ziemlich luftbeständigem Indigweiß.

J. Sand und F. Singer (Ber. **35**. 3179; 3180 [1902]) ersetzen für Merkurojodidverbindungen von Alkoholen die Reduktion mittels Natriumamalgam mit gutem Erfolg durch die elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung. So liefert Quecksilberäthanoljodid Äthylalkohol:



$$JHg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + 2H = Hg + HJ + CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH,$$

α-Quecksilber-trans-Terpinjodid, trans-Terpin:



$$\begin{matrix} HO \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH - CH_2 \\ | \\ HgJ \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ C(OH)(CH_3)_2 \end{matrix} + 2H = Hg + HJ + \begin{matrix} HO \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ C(OH)(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Eine Kupferanode steht in Kalilauge als Anodenflüssigkeit, eine große Platinkathode in einer Lösung des Jodids in 10prozentiger Kalilauge; anfängliche, später stark zurückgehende Stromdichte 0,4—0,5 Amp. auf 1 qdm. Die Stromzufuhr wird beendigt, wenn die Kathodenflüssigkeit kein Quecksilber mehr gelöst enthält.

In dem Am. Pat. Nr. 711565 schlägt Harris vor, Äther aus Acetylen im Sinne folgender Umsetzungsgleichungen darzustellen:

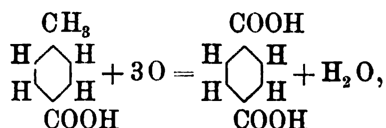
1. $CH \equiv CH + 2H = CH_2 = CH_2$.
2. $CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$.
3. $2CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2H_2SO_4$.

Das aus Calciumcarbid erzeugte Acetylen soll kathodisch zu Äthylen reduziert, dieses durch Schwefelsäure in Äthylschwefelsäure

umgesetzt und daraus durch Einwirkung von Wasser Äther gewonnen werden. Selbst wenn alle diese Reaktionen glatt verlaufen würden, wäre der Vorschlag techuisch aussichtslos, ebenso wie die Bestrebungen einer neugegründeten französischen Gesellschaft zur Darstellung von Alkohol aus Acetylen. Denn sogar bei einem Sinken der Preise von Calciumcarbid auf 80 Mk. für 1 t, was ganz ausgeschlossen erscheint, wäre ein Wettbewerb mit durch Gärung erhaltenem Alkohol ausgeschlossen, da die deutsche Zentrale für Spiritusverwertung diesen zum Preise von 15 Mk. für 100 l frei europäischen Auslandshafen liefert.

Die Untersuchungen über **elektrochemische Oxydation** von Kohlenstoffverbindungen bieten das nämliche Bild wie schon seit Jahren; sie zeigen, welche großen Schwierigkeiten hier zu überwinden sind und wie wenig im allgemeinen die anodische Oxydation ähnlich der rein chemischen Oxydation durch die üblichen Oxydationsmittel verläuft, selbst dann, wenn in Wasser lösliche Stoffe verwendet werden. Erfolge in dem Sinne, daß die anodische Oxydation mit Vorteil ein chemisches Oxydationsmittel ersetzen kann, sind nur ausnahmsweise zu verzeichnen. Auch läßt sich noch nicht absehen, wie weit gleichzeitige genaue Feststellung der Anodenpotentiale und der Oxydationsprodukte Aufschluß über den tatsächlichen Oxydationsverlauf geben kann.

Über die elektrolytische Oxydation von p-Toluylsäure berichten H. Labhardt und R. Zschoche (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 93—96 [1902]). Von aromatischen Verbindungen mit einer Methylseitenkette waren bisher nur solche anodisch oxydiert worden, welche in Wasser sich nicht lösen; als Lösungsmittel und gleichzeitig als Elektrolyt hatte immer mehr oder minder konzentrierte Schwefelsäure gedient, die ohne Zweifel nach verschiedenen Richtungen störende Nebenwirkungen veranlassen konnte. Um davon frei zu sein, wurde die in wässerigem Alkali leicht lösliche p-Toluylsäure als Ausgangsmaterial gewählt. Unter allen Umständen traten im wesentlichen nur zwei Oxydationsprodukte auf: Terephtalsäure, entstanden nach der Gleichung



und Kohlendioxyd, gebildet durch völlige Verbrennung. Der Betrag der Oxydationswirkung wurde stets bestimmt durch Messung der zugeführten Elektrizitätsmenge und des unbenutzt entwickelten Sauerstoffes.

1. Einfluß des Anodenmaterials. Beim blanken Platinblech wird am meisten Sauerstoff absorbiert; Platinschwarz ist viel weniger günstig. Beim Quecksilber wird zwar fast aller Sauerstoff absorbiert, aber unter Bildung von HgO, so daß auf die Toluylsäure nichts übertragen wird. Dasselbe gilt auch mehr oder weniger bei Anwendung von Gold- und Silberanoden. Kupfer bleibt zwar blank, die Flüssigkeit trübt sich aber bald von suspendiertem Kupferoxydhydrat, eine Oxydation der organischen Substanz findet nur in ganz geringem Maße statt. Eisen und Nickel werden zwar nicht angegriffen, beeinflussen aber die Stromausbeute sehr ungünstig.

2. Einfluß der Konzentration. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die Anodenflüssigkeit während der Elektrolyse durch Zusatz von Wasser — in Mengen von 50 ccm — immer mehr verdünnt wurde; nach jeder Verdünnung wurde bestimmt, wieviel Sauerstoff die Flüssigkeit zurückhielt.

Anodenflüssigkeit: 10 g p-Toluylsäure; 8 Mol. KOH.
Stromstärke: 2 Amp.; Anode: 50 qcm Platinblech, $ND_{100}:4$.
Spannung: 14 Volt; Temperatur: 14°.

In der folgenden Tabelle 1 gibt die obere Zahlenreihe das jeweilige Volum der Anodenflüssigkeit; die unteren Reihen zeigen, wieviel vom gebotenen Sauerstoff absorbiert wurde (Gewichtsprozente).

Tabelle 1.

Vol. der Anodenfl.: ccm		200	250	300	350	400	450	500
Absorbierter Sauerstoff	I	40,9	34,9	32,7	31,1	30,2	29,6	29,1
	II	39,3	34,8	32,7	31,5	29,7	29,5	29,6

Es zeigt sich somit, daß unter diesen Bedingungen eine Verdünnung der Anodenflüssigkeit die Stromausbeute herabsetzt. Das gleiche Verhalten zeigen auch Lösungen mit anderen Alkalimengen (2, 4, 6, 10, 12, 14 Mol. KOH), aber unter sonst unveränderten Bedingungen. Eine andere Versuchsreihe mit größerer Stromdichte (Anode: 2 qcm Platinblech, Stromstärke: 2 Amp., $ND_{100} = 100$) ergab dagegen das umgekehrte Resultat, wie aus folgender Zusammenstellung (Tabelle 2) hervorgeht.

Anodenflüssigkeit: 10 g p-Toluylsäure, 14 Mol. KOH.

Tabelle 2.

Vol. der Anodenfl.: ccm		300	350	400	450	500	550
Absorbierter Sauerstoff	I	43,0	44,9	47,7	55,8	54,9	52,8
	II	46,5	43,3	52,3	55,4	53,9	53,1

3. Einfluß der Alkalimenge. Anodenflüssigkeit: 10 g p-Toluylsäure, 2 Mol. KOH, ursprünglich gelöst in 300 ccm Wasser.

Während des Versuchs wurde KOH molekülweise zugegeben. 1 Mol. KOH (bezogen auf 10 g Säure) war in 8,2 g Lauge enthalten. Das Volum der Flüssigkeit steigt von 300 auf 366 ccm.

Stromstärke: 2 Amp., Anode: 2 qcm Platinblech, ND_{100} : 100.

Spannung: 14 Volt, Temperatur: 14°.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß eine Verstärkung des Alkaligehaltes einen günstigen Einfluß auf die Sauerstoffausnützung hat.

4. Einfluß der Stromdichte. Die wesentliche Bedeutung dieser Größe ersieht man aus der Tabelle 4. In der oberen Reihe sind die Stromdichten in Amp. pro 100 qcm angegeben, in den unteren die Gewichtsprozente des absorbierten Sauerstoffs.

Anodenflüssigkeit: 10 g p-Toluylsäure, 12 Mol. KOH, 350 ccm Wasser.

Spannung: 14 Volt, Temperatur: im Mittel 18°.

Mit steigender Stromdichte findet also auch ein Ansteigen der Oxydationswirkung statt bis zu 25—50 Amp. pro 100 qcm; nimmt alsdann die Dichte noch zu, so fällt die Stromausbeute wieder. Dies bezieht sich auf die gesamte Sauerstoffabsorption, ohne Rücksicht auf das Oxydationsprodukt. Bezieht man jedoch die Stromausbeute nur auf die Menge der gebildeten Terephtalsäure, so zeigt sich, daß um so mehr von der letzteren entsteht, je geringer die Stromdichte ist; mit zunehmender Stromdichte wird die Menge der vollständig verbrannten Substanz größer.

5. Einfluß der Spannung des Stromes. Anodenflüssigkeit: 10 g p-Toluylsäure, 12 Mol. KOH, 350 ccm Wasser, Anode: 50 qcm Platinblech. Stromstärke für den linken Teil der Tabelle 5: bis 20,7 Volt: 1 Amp.; für den Teil rechts von 30 Volt an: 3 Amp. Mittlere Temperatur: 18°.

Aus Tabelle 5 ist ohne weiteres ersichtlich, daß mit steigendem Anodenpotential die Menge des zur Oxydation verwendeten Sauerstoffs ebenfalls steigt. Was die Ausbeute an Terephtalsäure anbelangt, so liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie bei der Stromdichte. Bei den niederen Spannungen entweicht der größte Teil des Sauerstoffs unverwendet, was aber absorbiert wird, liefert größtenteils Terephtalsäure. Bei den höheren Spannungen dagegen wird zwar mehr Sauerstoff aufgenommen, die Ausbeute an Terephtalsäure sinkt jedoch bis auf Null, zugunsten der Bildung von Kohlensäure.

Tabelle 3.

Moleküle KOH		2	4	6	8	10
Absorbierter Sauerstoff Gewichtsprozente	I	6,3	11,3	9,1	12,3	17,3
	II	7,9	11,3	7,4	11,2	16,8

		11	12	13	14
Moleküle KOH		11	12	13	14
Absorbierter Sauerstoff Gewichtsprozente	I	20,2	30,5	35,8	41,5
	II	20,4	30,8	36,5	45,3

Tabelle 4.

	4,0	4,4	5,0	5,7	6,6	8	10	13,3	20
I	27,1	25,0	23,5	25,4	27,6	29,4	32,1	34,0	40,7
II	28,4	25,6	25,0	25,0	27,9	27,7	31,1	34,8	38,9

	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250
I	56,6	53,2	42,6	20,3	19,2	19,4	17,2	16,8	15,3	8,4
II	—	55,4	41,3	20,5	20,9	19,1	17,6	16,1	14,5	—

Tabelle 5.

Spannung		6,25	8,4	10,4	12,4	14,4	16,4	18,4	20,7
Absorbierter Sauerstoff Gewichtsprozente	I	11,8	12,8	12,2	13,9	13,9	—	15,8	17,5
	II	11,8	14,4	14,8	12,3	13,9	11,5	14,2	15,5

Spannung		30	40	50	60	70	80	90	100	115
Absorbierter Sauerstoff Gewichtsprozente	I	17,9	18,9	19,7	20,3	21,0	20,4	21,6	23,2	24,2
	II	19,2	20,5	19,2	20,6	20,5	22,9	23,1	23,6	23,0

6. Der Einfluß der Temperatur beeinflußt den Verlauf der Oxydation nur ganz unwesentlich.

Aus den Versuchen im ganzen läßt sich entnehmen, daß eine glatte Oxydation der p-Toluylsäure zu Terephtalsäure auf diesem Wege nicht gelingt.

In seinem „Beitrag zur Elektrolyse der Ameisensäure und Oxalsäure sowie des Kaliumkarbonats“ bringt F. Salzer eine Reihe systematischer Versuche über die anodische Oxydation der Ameisensäure und Oxalsäure (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 893—900 [1902]). Ein Glaszylinder enthielt den Elektrolyten und zwei platinierte Kathoden, dazwischen eine blanke oder eine platinierte Platinanode; die Oxydationswirkung wurde festgestellt durch Messung des unbenutzt entwickelten Sauerstoffs. Besonderer Wert wurde auf die Verfolgung der von F. Foerster und E. Müller (Zeitschr. f. Elektrochemie 8. 532]1902]) beobachteten, wichtigen Erscheinung gelegt, daß der Sauerstoff im Verlaufe einer Elektrolyse immer schwerer bei immer höheren Potentialen entweicht, welche schließlich fast 1 Volt über dem normalen Potential liegen. Zu diesem Zwecke wurden sorgfältig die sogenannten p-Werte bestimmt, d. h. die zwischen den Elektroden herrschende Spannung, sofort nach Unterbrechung des

Stromes gemessen mit einem Präzisionsvoltmeter von starker Dämpfung und hohem Widerstand.

A. Oxydation der Ameisensäure.

1. In schwefelsaurer Lösung.

Der Verlauf der Klemmenspannung bei den Versuchen 1 u. 2 ist in der Kurventafel I (Fig. 109) graphisch wiedergegeben. Dabei ist die Zeit als Abszisse, und zwar erst in Minuten, dann in Stunden aufgetragen. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf die platinierte, die gestrichelten auf die glatte Anode.

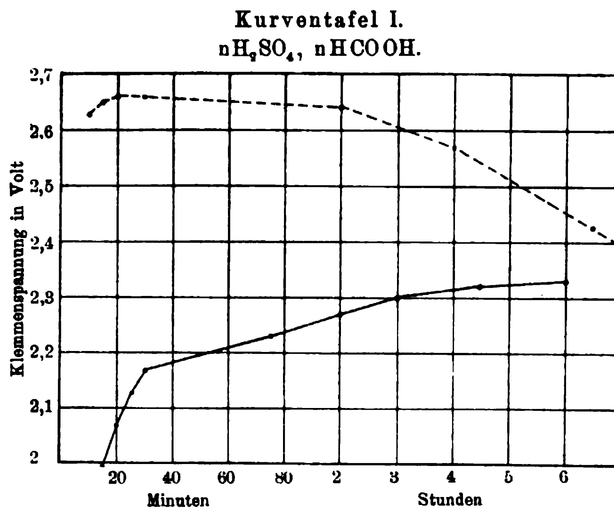


Fig. 109.

Betrachten wir zuerst die Vorgänge an platinierter Anode. Hier steigt die Spannung erst rasch, dann langsam an, ähnlich, wie es Foerster und Müller bei der Elektrolyse von Schwefelsäure (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 530 [1902]) beobachtet haben. Die an der Anode stürmisch entweichende Kohlensäure scheint auf die Anodenspannung keinen Einfluß auszuüben. Der p-Wert ist anfangs unter der Zersetzungsspannung von nH_2SO_4 (1,68 Volt), am Schlusse ein wenig über derselben. Da zu Beginn der Elektrolyse eine Gasanalyse wegen der in der Zelle noch vorhandenen Luft nicht vorgenommen werden konnte, war der Nachweis nicht zu erbringen, ob bereits anfangs Sauerstoff entladen wurde. Nach 30 Minuten war die Spannung gegen den Anfangswert um 0,27 Volt gestiegen, jetzt zeigte die Analyse, daß sich Sauerstoff entwickelte. Ameisensäure in schwefelsaurer Lösung ist daher bei der eingehaltenen Konzentration und Stromdichte nicht imstande, die Sauerstoffentwicklung ganz zu unterdrücken, es tritt an der Anode Kohlensäure neben Sauerstoff auf. Letzterer bewirkt, daß auch hier, ähnlich wie bei der Elektrolyse von reiner nH_2SO_4 ein Spannungsanstieg von 2,17 bis 2,33 Volt stattfindet. Auf die Oxydation hat dieser keinen wesent-

lichen Einfluß, denn nach 4 Stunden war etwa die Hälfte der Ameisensäure verbrannt und die Oxydation um 8 % gesunken.

Lösung: nH_2SO_4, $nHCOOH$. Menge: 135 ccm. Stromstärke: 1 Amp.
Stromdichte: 0,036 Amp./qcm. Temperatur: 25°.

Versuch I.
Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen-spannung in Volt	p in Volt	Oxydation in % der Strom-arbeit	Konzentration der Ameisensäure
1 Min.	2,62	1,7	—	—
4 „	2,64	—	—	—
10 „	2,63	—	—	—
15 „	2,65	—	—	—
20 „	2,66	—	—	—
30 „	2,66	—	39,8	—
2 Std.	2,645	—	43,2	—
4 „	2,57	—	56,8	—
5 „	2,485	—	66,9	0,64 norm.
6 1/2 „	2,43	—	68,7	—
7 1/2 „	2,4	—	64,5	—
8 „	2,4	—	61,8	0,33 „

Ohne den Strom zu unterbrechen, wurde die Anfangskonzentration hergestellt.

8 1/2 Std.	2,4	1,7—1,8	67	—

Versuch 2.
Anode platiniert.
Anfangs starkes Schwanken, dann rasches Steigen.

15 Min.	1,9	1,24	—	—
20 „	2,07	—	—	—
25 „	2,13	—	—	—
30 „	2,17	—	82,5	—
75 „	2,23	—	83,7	—
2 Std.	2,27	—	81,9	—
3 „	2,3	—	78,2	—
4 „	2,3	—	75	0,52

Ohne den Strom zu unterbrechen, wurde die Anfangskonzentration hergestellt.

4 1/2 Std.	2,32	—	—	—
4 3/4 „	—	—	83,5	—
6 „	2,33	—	81,3	—
8 „	2,335	1,76	—	—

Nachdem soviel konzentrierte Ameisensäure zugesetzt wurde, daß sie in gleicher Konzentration wie zu Anfang vorhanden war, stellte sich kein anderer als der frühere Oxydationswert ein.

Ganz eigentümlich und vollständig verschieden davon verläuft die Oxydation an glatter Anode. Die Spannung ist nach 15 Min.

um 0,73 Volt höher als an platinierter Anode, also etwa um ebensoviel, als es bei Abwesenheit von Ameisensäure der Fall sein würde, erreicht nach 20 Minuten einen höchsten Wert von 2,66 Volt, behält diesen eine Zeitlang konstant bei, um dann regelmäßig, erst langsam, schließlich rascher auf den Wert 2,4 Volt zu sinken, auf dem sie nunmehr verharrt.

Nach 8 Stunden beträgt der Spannungsunterschied zwischen der glatten und platinierten Anode nur 0,07 Volt, d. h. nicht mehr, als durch die an glatter Anode eintretenden Verarmungen ungefähr bewirkt werden müßte. In demselben Maße, wie die Spannung sinkt, steigt die Oxydation von 40 auf 67 Prozent der anodischen Stromarbeit.

Ganz ähnlich verhält sich reine Ameisensäure an glatter und platinierter Elektrode, wie Versuche 3 und 4 zeigen.

Lösung: 2 n $HCOOH$. Menge: 135 ccm. Stromstärke: 1 Amp.
Stromdichte: 0,036 Amp./qcm. Temperatur: 25°.

Versuch 3. Anode glatt.				Versuch 4. Anode platiniert.			
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration
3 Min.	6,55	—	—	3 Min.	4,95	—	—
10 „	6,64	—	—	10 „	5,15	—	—
15 „	6,68	—	—	30 „	5,3	98,5	—
20 „	6,69	—	—	60 „	5,4	99	—
25 „	6,7	—	—	90 „	5,6	98,8	—
30 „	6,7	54,2	—	2 Std.	6	97	1,75 n
75 „	6,78	61,4	—	4 „	6,6	95,6	—
105 „	6,8	64	1,77 n				
$2\frac{1}{2}$ Std.	6,8	71,4	1,63 „				
$6\frac{1}{2}$ „	7,14	84,2	—				
8 „	7,48	88,3	1,19 n				
9 „	7,7	84	1,01 „				

2. In alkalischer Lösung.

Ameisensaure Alkalisalze werden durch anodische Oxydation in Karbonate verwandelt. Letztere geben auch bei Gegenwart von Formiaten kleine Mengen von Perkarbonat, zu deren Entstehung ein gewisser, nicht ganz unerheblicher Teil der anodischen Stromarbeit verwendet wird. Das an der Anode gebildete Perkarbonat gibt auch zum Auftreten von kathodischer Reduktion Anlaß. Da ein Überschuß von Alkali für die Perkarbonatbildung sehr ungünstig ist, so wurde die Untersuchung über die Oxydation der ameisensauren Salze

in einer normalen Natriumformiatlösung ausgeführt, die in bezug auf Alkali doppelt normal war.

Ist das Natriumformiat vollkommen zu Karbonat oxydiert, so hat man eine 2 n Sodalösung, welches durch kaustisches Alkali normal ist. Die in irgend einem Augenblick vorhandene Formiatmenge wurde indirekt durch Feststellung der entstandenen Karbonatmenge bestimmt.

Aus den Tabellen (Versuche 5, 6, 7, 8) ist ersichtlich, daß die Verhältnisse viel einfacher liegen als bei der Elektrolyse in saurer Lösung. Der anfängliche und spätere Anstieg der Klemmenspannung, also auch wohl des Anodenpotentials, sowie die Spannungsdifferenz, bei Benutzung einer glatten und einer platinierten Anode, entsprechen ungefähr den von Foerster und Müller (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 533 [1902]) bei der Elektrolyse von NaOH gemachten Beobachtungen, wenn auch der durchschnittliche Betrag der Spannungsdifferenz, 0,42—0,65 Volt, etwas kleiner ist, als er bei der Elektrolyse reiner Natronlauge gefunden wurde (0,67—076 Volt). Der Oxydationsverlauf ist bei beiden Anodenarten ziemlich übereinstimmend. An glatter Anode ist die Oxydation wohl infolge des höheren Potentials anfangs etwas stärker als an platinierter. Die zur Oxydation verwendete Stromarbeit nimmt in beiden Fällen in dem Maße anfangs langsamer, später schneller ab, wie der Verbrauch des ameisensauren Salzes fortschreitet. Der in saurer Lösung an glatter Anode beobachtete Spannungsabfall tritt hier nicht ein.

Elektrolyse von nHCOONa und 2nKOH. Stromstärke: 1 Amp.
Stromdichte: 0,036 Amp./qcm. Flüssigkeitsmenge: 135 ccm.
Versuche bei 0 bis 2°.

Versuch 5. Anode glatt.				Versuch 6. Anode platiniert.			
Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration von HCOONa	Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration von HCOONa
1/2 Std.	2.95	89,1	—	1/2 Std.	2,33	86,1	—
1 „	3,03	88,7	—	1 „	2,38	86,7	—
2 „	3,07	83,9	—	1 1/2 „	2,42	87,5	—
3 „	3,08	78.9	—	2 1/4 „	2,47	86,4	—
4 „	3,1	72,1	0,55 n	3 „	2,49	84,5	—
5 1/4 „	3,1	63,1	—	3 1/2 „	2,52	83,4	—
6 3/4 „	3,12	45	—	4 „	2,52	82	0,545 n
8 „	3,12	24,4	0,27 n	4 1/2 „	2,54	—	—
				5 1/2 „	2,6	63	—
				7 „	2,66	28,8	—
				8 „	2,7	15	0,28 n

Versuche bei 25°.

Versuch 7. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen-spannung in Volt	Oxydation in % der Strom-ausbeute
2 Min.	2,38	—
3 "	2,42	—
5 "	2,49	—
10 "	2,59	—
13 "	2,63	—
15 "	2,66	—
20 "	2,59	—
25 "	2,72	—
30 "	2,73	90
45 "	2,8	—
60 "	2,81	92
$3^1/_2$ Std.	2,88	89,7
$4^1/_4$ "	2,83	85,5
Der Strom wird 1 Minute unterbrochen, die Spannung geht auf 2,49 Volt zurück.		
$4^1/_2$ Std.	2,65	84,3
$4^3/_4$ "	2,85	80,5
$5^1/_4$ "	2,88	75,1
6 "	2,9	56,1

Versuch 8. Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen-spannung in Volt	Oxydation in % der Strom-ausbeute
1 Min.	2,04	—
2 "	2,06	—
4 "	2,08	—
6 "	2,1	—
12 "	2,13	—
15 "	2,14	—
23 "	2,16	—
30 "	2,17	84.3
35 "	2,18	—
45 "	2,2	—
60 "	2,22	—
$1^1/_2$ Std.	2,24	86,4
5 "	2,39	76,4
$7^1/_2$ "	2,53	33.3

3. In reiner wässeriger Lösung.

(Siehe oben, Tabelle Versuch 3 und 4.)

Die zur Verbrennung der Ameisensäure dienende anodische Stromarbeit ist an platinierter Anode wiederum größer als an glatter, steigt hier aber im Verlauf der Elektrolyse bis nahezu an solche Werte heran, welche auch dort beobachtet worden sind.

Wenn bei der Elektrolyse der Ameisensäure in wässeriger Lösung nicht auch die Spannung an glatter Anode sinkt, so rührt dies daher, daß die Konzentration der ohnehin schlecht leitenden Ameisensäure sinkt, der Badwiderstand also stark ansteigt.

Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, daß 2 n $HCOOH$ etwa 26 mal, 1 n $HCOOH$ etwa 36 mal so schlecht leitet als n H_2SO_4 bei der Temperatur von 25°. Danach sollte sich bei obiger Versuchsanordnung der Widerstand des Elektrolyten zwischen Beginn und Ende des Versuches 3, wo die Konzentrationsänderung etwa 50% betrug, um höchstens 2,5 Ohm ändern, dies bedeutet bei 1 Amp. Stromstärke 2,5 Volt Spannungszuwachs. Die Spannung ist aber bei Versuch 3, also an der glatten Anode, nur um 1,2 Volt gestiegen, das Anodenpotential muß folglich gesunken sein.

B. Anodische Oxydation der Oxalsäure.

Daß Oxalsäure an der Anode elektrolytisch zu Kohlensäure oxydiert wird, ist längst bekannt. Der Vorgang erfolgt quantitativ im Sinne der Gleichung: $H_2C_2O_4 + O = H_2O + 2CO_2$; d. h., wenn kein Sauerstoff entweicht, enthält das Zellengas auf 1 Volt H_2 2 Vol. CO_2, aber keine Spur CO.

Oettel (Zeitschr. f. Elektroch. **1.** 90) fand, daß bei kleinerer Stromdichte die für diesen Oxydationsprozeß verbrauchte Stromarbeit größer ist, als bei höherer Stromdichte. Kürzlich stellte Ackerberg (Zeitschr. f. anorg. Chem. **31.** 161 [1902]) fest, daß an glatter Anode die Oxydation der Oxalsäure gering war, während unter sonst gleichen Umständen an platinierter Anode der Prozeß nahezu 100prozentige Ausbeute lieferte.

1. In schwefelsaurer Lösung.

Die Elektrolyse kann an glatter Anode bei niedriger Spannung und hoher anodischer Oxydationswirkung oder bei höherer Spannung und geringerer Oxydationswirkung stattfinden.

Bei dem Versuch 9 wurde zunächst, um eine möglichste Konstanz des Badwiderstandes zu erreichen, bei Gegenwart von etwas fester Oxalsäure gearbeitet, so daß der Elektrolyt $2nH_2SO_4$ war und in bezug auf Oxalsäure gesättigt, d. h. 1,33 n blieb.

Versuch 9.
Elektrolyt: $2nH_2SO_4$ mit Oxalsäure gesättigt.
Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp./qcm.
Temperatur: 25°. Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit
1 Min.	1,35	—	—
2 "	1,37	—	—
5 "	1,42	—	—
8 "	1,45	—	—
12 "	1,48	—	—
15 "	1,5	0,8—0,9	—
23 "	1,52	—	—
28 "	**1,6**	—	—
30 "	**2,45**	—	—
40 "	2.47	—	—
45 "	2,48	—	9,3
60 "	2,5	—	9,7
$1^1/_2$ Std.	2,49	—	8
$2^1/_2$ "	2,47	—	—
$5^1/_4$ "	2,46	1,7	—

Man sieht, die Klemmenspannung schnellt nach etwa einer halben Stunde um 0,85 Volt in die Höhe. Welchen Wert die anodische Oxydation vorher hatte, ließ sich hier nicht ermitteln. Bei der höheren Spannung wurde nur ein geringer Teil des anodisch entweichenden Sauerstoffs zur Oxydation der Oxalsäure verbraucht. An platinierter Anode war die Oxydationswirkung bei 1 Amp. und 0,036 Amp./qcm Stromdichte dauernd 100%, und zwar so lange, als die Konzentration der Lösung in bezug auf Oxalsäure über 0,4 n war. Von diesem Punkte an stieg auch hier die Spannung innerhalb einer Viertelstunde bedeutend an, indem gleichzeitig die Oxydationswirkung zurückging.

Diese letztere Tatsache hat auch Ackerberg schon festgestellt (Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 182 [1902]). Seine Beobachtungen werden im wesentlichen bestätigt durch folgende Versuche, bei welchen eine Lösung von geringerer anfänglicher Oxalsäurekonzentration an platinierter Anode elektrolysiert wurde (siehe Versuch 10).

Versuch 10.
Elektrolyt: n H_2SO_4, 0,6 n $H_2C_2O_4$.
Stromdichte: 0,036 Amp./qcm. Temperatur: 25°.
Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration der Oxalsäure
1 Min.	1,28	—	—	—
7 „	1,265	—	—	—
13 „	1,27	—	—	—
17 „	1,28	—	—	—
25 „	1,32	—	100	0,42 n
30 „	1,36	—	—	—
35 „	1,44	—	97,6	—
37 „	1,54	—	—	—
38 „	1,61	—	—	—
40 „	1,69	—	—	—
41 „	1,72	—	—	—
42 „	1,76	—	—	—
43 „	1,81	—	—	—
46 „	1,86	—	—	—
48 „	1,89	—	—	—
55 „	1,96	—	—	—
59 „	1,99	—	—	—
61 „	2,00	—	83,8	—
69 „	2,045	—	—	—
75 „	2,08	—	—	—
80 „	2,1	—	—	—

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen-spannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzen-tration der Oxalsäure
86 Min.	2,12	—	62	—
90 „	2,13	—	—	—
95 „	2,145	—	—	—
105 „	2,17	—	—	—
120 „	2,195	—	—	—
128 „	2,2	1,6—1,7	—	0,21 n

An glatter Anode läßt sich die anfangs niedrige Spannung um so länger aufrecht erhalten, je niedriger die Stromdichte und je höher die Oxalsäurekonzentration ist. Dies zeigen zwei Vergleichsversuche, welche mit der kleineren Stromdichte von 0,018 Amp./qcm ausgeführt wurden, und von denen derjenige mit platinierter Anode wieder mit niedriger Oxalsäurekonzentration begonnen wurde.

Stromstärke: 0,5 Amp. Stromdichte: 0,018 Amp./qcm. Temperatur: 25°.

Versuch 11. Anode glatt. Elektrolyt: n H_2SO_4, n $H_2C_2O_4$.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen-spannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzen-tration der Oxalsäure
1 Min.	1,34	—	—
3 „	1,355	—	—
5 „	1,36	—	—
11 „	1,39	—	—
14 „	1,4	—	—
18 „	1,42	—	—
21 „	1,34	—	—
24 „	1,37	100	—
25 „	1,38	—	—
28 „	1,4	—	—
34 „	1,44	—	—
36 „	1,45	—	—
39 „	1,46	100	0,84 n
45 „	1,46	—	—
49 „	1,5	—	—
52 „	1,54	—	—
57 „	2,2	—	—
58 „	2,3	—	—
60 „	2,34	—	—
63 „	2,37	—	—
68 „	2,38	—	—
82 „	2,39	—	—
90 „	2,39	13,6	—
115 „	2,395	11,3	—

Versuch 12. Anode platiniert. Elektrolyt: n H_2SO_4, 0,36 n $H_2C_2O_4$.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmen-spannung in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzen-tration der Oxalsäure
1 Min.	1,125	—	—
8 „	1,135	—	—
10 „	1,14	—	—
17 „	1,145	100	—
25 „	1,16	—	—
30 „	1,175	—	—
37 „	1,2	—	—
41 „	1,23	—	—
46 „	1,3	—	—
48 „	1,36	—	—
51 „	1,58	—	—
52 „	1,65	—	—
53 „	1,68	95	0,26 n
54 „	1,7	—	—
56 „	1,72	—	—
61 „	1,77	—	—
62 „	1,78	—	—
65 „	1,8	83	—
68 „	1,82	—	—
73 „	1,84	—	—
80 „	1,87	—	—
90 „	1,9	—	—
101 „	1,92	66	—
132 „	1,985	48,8	0,1 n
155 „	2,1	—	—

Der folgende Versuch zeigt schließlich die anfänglichen Spannungsverhältnisse an glatter und platinierter Anode bei gleicher Konzentration des Elektrolyten und ganz niedriger Stromdichte (0,007 Amp./qcm).

Versuch 13.

Elektrolyt: n H_2SO_4, n $H_2C_2O_4$. Stromstärke: 0,2 Amp.
Stromdichte: 0,007 Amp./qcm. Temperatur: 25°.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung		Differenz
	Anode glatt	Anode platiniert	
1 Min.	1,14	1,02	0,12
2 „	1,15	bleibt konstant	—
4 „	1,16		—
8 „	1,17		—
11 „	1,18		—
15 „	1,185		—
25 „	1,2		—
50 „	1,23		—
60 „	1,23		0,21

Die Ergebnisse der Versuche 11—13 bezüglich des Verlaufes der Klemmenspannung sind in der Kurventafel II (Fig. 110) zur Darstellung gebracht. Es beziehen sich wieder die ausgezogenen Kurven auf platinierte, die punktierten auf glatte Anoden. Man sieht, die Klemmenspannung ist anfangs stets eine Zeit hindurch kleiner, als zur Zersetzung der Schwefelsäure erforderlich wäre (1,68 Volt). Die Oxalsäure ist dann also ein starker Depolarisator, wie auch der p-Wert erkennen läßt. Bei einer bestimmten Oxalsäurekonzentration reichen aber die an die Anode gelangenden Anteile dieser Verbindung nicht mehr aus, um

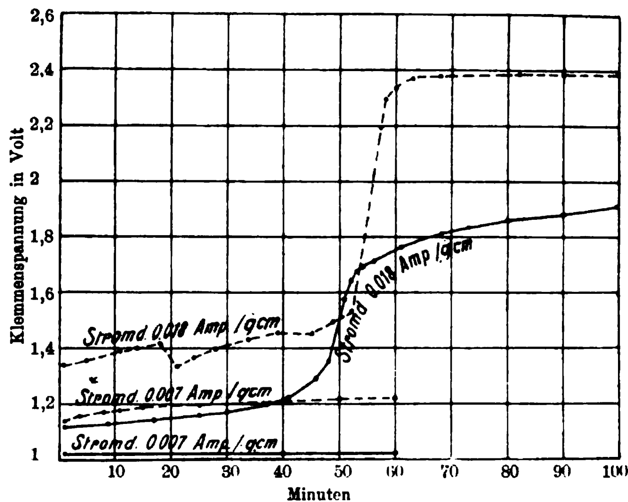


Fig. 110.

allen Sauerstoff zu absorbieren. Dann tritt freier Sauerstoff auf, die Oxydationswirkung ist kleiner als 100%, und die Spannungskurve nimmt den Verlauf wie bei der Elektrolyse von reiner Schwefelsäure.

Dieser Punkt tritt an glatter Anode bei viel höherer Oxalsäurekonzentration ein als an platinierter, und an ein- und derselben Elektrodenart bei um so höherer Oxalsäurekonzentration, je höher die Stromdichte ist. So erfolgt der Anstieg der Spannungskurve an platinierter Anode bei der Stromdichte 0,036 Amp./qcm, wenn die Oxalsäure 0,41 n ist, und bei halb so großer Stromdichte, wenn der Elektrolyt durch Oxalsäure nur 0,26 n ist.

An glatter Anode liegt, solange hier die Oxydationswirkung die Sauerstoffentwicklung ausschließt, die Klemmenspannung, z. B. beim Versuch 13 nur 0,12 — 0,21 Volt höher als an platinierter Anode. Dieser Unterschied rührt wohl im wesentlichen von der an der glatten Anode vorhandenen Verarmung an Oxalsäure her. Die glatte Anode umkleidet sich dicht mit großen Kohlensäureblasen und man sieht, daß durch deren Entwicklung kein erheblicher Anstieg des Anodenpotentials bewirkt wird. Erst die Sauerstoffentwicklung an der Elektrode, welche sich sofort dadurch ankündigt, daß an Stelle der lange haftenden Blasen der Kohlensäure sehr kleine, schnell entweichende Gasblasen treten, ruft einen starken Anstieg der Spannung hervor, welche auf den zur Sauerstoffentwicklung erforderlichen Betrag sich erhebt und schnell darüber hinaus auf diejenige Höhe gegenüber der an platinierter Anode zu beobachtenden Spannung gelangt, welche dem sonst in schwefelsaurer Lösung zwischen beiden Elektrodenarten bestehenden Unterschiede entspricht. Sehr auffallend ist es, wie diesen starken Anstieg ein plötzliches Herabgehen des Oxydationswertes von 100% auf etwa 10% begleitet, während an platinierter Anode nach Beginn der Sauerstoffentwicklung die Oxydationswirkung langsam und stetig abnimmt. Von Interesse war die Frage, ob auch in oxalsaurer Lösung an glatter Anode nach erfolgtem Anstieg ein allmähliches Wiederherabsinken der Anodenspannung und zugleich ein Ansteigen der Oxydationswirkung eintritt. Bei Versuch 9 ließ sich eine Andeutung der Erscheinung erkennen. Deutlicher trat sie hervor bei der Oxydation reiner Oxalsäurelösungen.

2. In alkalischer Lösung.

Hier konnten die bisher eingehaltenen Bedingungen wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumoxalates in Kalilauge nicht verwirklicht werden. In einer in bezug auf Oxalsäure $^1/_4$ normalen, durch KOH

normalen Lösung betrug die Oxydation an glatter Anode 20—25 %, an platinierter 45—50%. Die Klemmenspannung zeigt dasselbe Verhalten wie bei der Elektrolyse von Kalilauge, und das bei der Oxydation des Natriumformiats in alkalischer Lösung Gesagte trifft bei der Oxalsäure ebenfalls zu. Die durch Verbrennung gebildete Kohlensäure wird vom Alkali gebunden und kann daher auf die glatte Anode nicht einwirken.

Die eben beschriebenen Versuche lehren also, daß der Unterschied der Spannung an glatter und platinierter Anode in fast demselben Betrage auftritt, wenn Natronlauge in reinem Zustande oder bei Gegenwart eines bis etwa 90% des anodischen Sauerstoffs absorbierenden Reduktionsmittels elektrolysiert wird, d. h. solange von Kohlensäure freier Sauerstoff an der Anode entweicht. Dies lehren die Versuche 5—8.

Findet in saurer Lösung starke Depolarisation an der Anode statt, so daß nichts als Kohlensäure entweicht, wie in Versuch 13, so besteht zwischen glatter und platinierter Anode kein wesentlich größerer Potentialunterschied, als ihn die stärkeren Verarmungserscheinungen an jener vermuten lassen.

Entweicht in saurer Lösung neben Kohlensäure auch Sauerstoff, so tritt der auch bei Abwesenheit des Reduktionsmittels zu beobachtende Anstieg der Spannung an glatter Anode über die Spannung an platinierter Anode hervor (Versuch 1, 2 und 9—12). Die hierbei entstehende Spannungsdifferenz kann sich aber von selbst wieder verringern, indem das Anodenpotential an der glatten Anode, vielleicht durch den Einfluß der Kohlensäure, allmählich herabgeht und sich demjenigen der platinierten Elektrode nähert. Die Annäherung ist eine um so stärkere, je größer der Gehalt des an der Anode entweichenden Gases an Kohlensäure ist. Dies tritt bei den Versuchen 1 und 2 charakteristisch hervor.

Eine Erklärung dieses merkwürdigen Einflusses der Kohlensäure kann so lange nicht gegeben werden, als die Natur des Spannungsanstieges an glattem Platin noch nicht erklärt ist.

3. In reiner wässeriger Lösung.

Während bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von Oxalsäure das Verschwinden der Oxalsäure nur einen geringen Einfluß auf den Widerstand des Elektrolyten haben konnte, ist dies bei den Versuchen in wässeriger Oxalsäurelösung nicht der Fall; der Widerstand wächst. Wenn gleichwohl die Klemmenspannung später eher abnimmt als zu, so läßt sich daraus schließen, daß die Fähigkeit

des anodischen Sauerstoffes, die Oxalsäure zu oxydieren, im Laufe der Elektrolyse zugenommen hat.

Elektrolyt: 2 n Oxalsäure. Flüssigkeitsmenge: 135 ccm.
Temperatur: 25°. Stromstärke: 1 Amp. Stromdichte: 0,036 Amp./qcm.

Versuch 14.
Anode glatt.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration
1 Min.	1,89	—	—	—
3 „	1,98	—	—	—
7 „	—	1,2	—	—
10 „	2,71	—	—	—
15 „	2,7	—	—	—
20 „	2,685	—	—	—
30 „	2,67	—	29,3	—
45 „	2,655	—	—	—
60 „	2,64	—	32,6	—
1½ Std.	2,64	—	35,3	—
3 „	2,64	—	34	—
3½ „	2,66	—	32,9	—
5¾ „	2,67	—	32	1,32 n

Versuch 15.
Anode platiniert.

Zeit seit Beginn des Versuches	Klemmenspannung in Volt	p-Wert in Volt	Oxydation in % der Stromarbeit	Konzentration
1 Min.	1,51	—	—	—
2 „	1,56	—	—	—
15 „	1,57	0,86	—	—
30 „	1,575	—	100	—
1 Std.	1,59	—	100	—
1¾ „	1,63	—	100	—
3¾ „	1,88	0,86	100	0,78 n
6¼ „	—	1,4?	72,9	0,102 „

A. Panchaud de Bottens hat seine Versuche über die elektrolytische Oxydation des Naphtalins damit begonnen, zu untersuchen, ob die Zersetzungsspannung der benutzten Elektrolyte — Schwefelsäure, Essigsäure usw. — vor und nach Zusatz von Naphtalin als anodischer Depolarisator Aufschluß über den Grad der Angreifbarkeit geben würde, um so einige Anhaltspunkte für die zweckmäßige Durchführung der Oxydation des Naphtalins zu gewinnen. Die Abweichungen der gefundenen Zersetzungspunkte waren jedoch so groß, daß eine Bestimmung der durch den Naphtalinzusatz hervorgerufenen Erniedrigung unmöglich und die Gewinnung irgendwelchen Aufschlusses aussichtslos war. Deshalb wurde die Unter-

suchung auf praktische Oxydationsversuche beschränkt. Als Anodenmetall diente Platin und mit Bleisuperoxyd überzogenes Blei.

Folgende Versuchsreihen wurden ausgeführt:

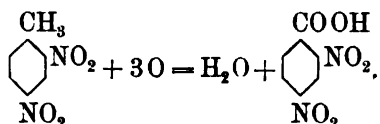
Oxydation des Naphtalins in:
 Acetonlösung in der Kälte an Pt- und Pb-Elektroden;
 Acetonlösung in der Wärme an Pt- und Pb-Elektroden;
 Eisessig in der Wärme an Pt-Elektroden;
 Eisessig und Natriumacetat in der Wärme an Pt-Elektroden;
 Eisessig und Schwefelsäure in der Wärme an Pt-Elektroden;
Oxydation der freien α-Naphtalinmonosulfosäure;
 „ ihres Natriumsalzes;
 „ der freien β-Säure;
 „ der freien 1-2-4-Amidonaphtolmonosulfosäure.

In allen Fällen, wo überhaupt eine Oxydation eintrat, entstand als Hauptprodukt eine braune, nicht definierte Substanz; daneben in kleiner Menge entweder α-Naphtochinon oder Phtalsäure, sonst keines der möglichen Oxydationsprodukte. α-Naphtochinon (H O; H, H; H, H; H O) bildet sich nur bei der Oxydation von Naphtalin (H H; H, H; H, H; H H) in Aceton-Schwefelsäurelösung und zwar in äußerst geringer Menge.

Phtalsäure (H; H, COOH; H, COOH; H) entsteht bei der Oxydation der α-Naphtalinmonosulfonsäure (H H; H, H; H, H; H SO_3H) und der (1-2-4) Aminonaphtolsulfonsäure (H NH_2; H, OH; H, H; H SO_3H) in saurer oder alkalischer Lösung in der Kälte wie in der Wärme; ferner bei der Oxydation des Naphtalins in Eisessig-Schwefelsäurelösung in der Wärme; stets ist die Ausbeute sehr schlecht.

Die β-Naphtalinmonosulfonsäure (H H; H, SO_3H; H, H; H H) wurde überhaupt nicht merklich angegriffen.

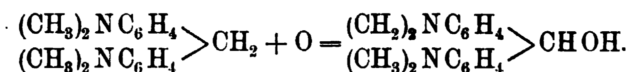
F. Sachs und R. Kempf (Ber. **35.** 2704—2712 [1902]) finden, daß die elektrochemische Oxydation des 2,4-Dinitrotoluols weit rascher und glatter zur 2,4-Dinitrobenzoësäure führt als die üblichen chemischen Oxydationsmittel:



Anode und Kathode: Bleiblech; Erwärmung des Bades auf 90—95°; kräftige Rührung der Anodenflüssigkeit, welche aus einer Suspension von 5 g Dinitrotoluol in 160 ccm 30prozentiger Schwefelsäure besteht. Nach $3\frac{1}{4}$stündiger Elektrolyse mit einem Strom von 4—5 Amp. wird die erkaltete Anodenflüssigkeit ausgeäthert, der Äther mit Sodalösung ausgeschüttelt, die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, der Äther abdestilliert und die zurückbleibende Dinitrobenzoësäure aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an reiner, bei 180° schmelzender Dinitrobenzoësäure beträgt 1,5 g.

Unter ähnlichen Bedingungen wird auch das 2·4·6-Trinitrotoluol zur 2·4·6-Trinitrobenzoësäure oxydiert, doch verläuft die Oxydation viel unvollkommener als beim 2·4-Dinitrotoluol und ist als Darstellungsmethode wertlos, da hierfür das gute Verfahren der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 127325) zur Verfügung steht.

F. Escherich und M. Moest (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 851 [1902]) ist es gelungen, zwischen Bleielektroden ohne Diaphragma p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan zu p-Tetramethyldiaminobenzhydrol zu oxydieren:



10 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan wurden in 18 ccm Schwefelsäure von 28° Bé und 500 ccm Wasser gelöst und diese Lösung soweit mit Natronlauge abgestumpft, bis sie nur mehr ganz schwach sauer reagierte. Die Stromdichte betrug etwa 1 Amp./qdm. Die Lösung, die während der Elektrolyse kräftig gerührt wurde, färbte sich sofort bei Stromschluß tiefblau. Nach Durchgang des Zweifachen der theoretischen Strommenge wurde der Elektrolyt in 4 l Wasser gegossen, mit Natronlauge das Reaktionsprodukt ausgefällt, nach einigem Stehen abgesaugt und kräftig nachgewaschen. Das so erhaltene Hydrol stellte nach dem Trocknen ein graubraunes, fast gar nicht

verharztes Pulver dar. Neben dem Hydrol bildet sich in geringer Menge eine höher schmelzende, vorerst nicht weiter untersuchte Base.

Auf Grund ihrer Beobachtung, daß die Reduktion des Tetramethyldiaminobenzophenons zum Hydrol zwischen Bleielektroden ohne Anwendung eines Diaphragmas gelingt (s. S. 604), kamen Escherich und Moest auf den Gedanken, im nämlichen Bade die anodische Oxydations- und die kathodische Reduktionswirkung auf die Weise gleichzeitig auszunutzen, daß sie eine saure Lösung äquivalenter Mengen von Tetramethyldiaminodiphenylmethan und Tetramethyldiaminobenzophenon zwischen Bleielektroden elektrolysierten und beide Stoffe in das Tetramethyldiaminobenzhydrol verwandelten. Die Erwartung bestätigte sich.

27,0 g Tetramethyldiamidobenzophenon und 25,8 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan wurden in 100 ccm 40prozentiger Schwefelsäure und 500 ccm Wasser aufgelöst und als Elektrolyt verwendet. Elektrolysiert wurde mit einer Stromdichte von 1—2 Amp./qdm bei gewöhnlicher Temperatur. Nach Stromschluß konnte nicht die geringste Gasentwicklung wahrgenommen werden, erst als die theoretische Elektrizitätsmenge den Elektrolyten passiert hatte, begann die Gasentwicklung. Die Elektrolyse wurde hierauf noch kurze Zeit fortgesetzt und dann unterbrochen. Nach dem Ausfällen mit Natronlauge zeigte es sich, daß auch hier das Hydrol sich in sehr guter Ausbeute ohne merkliche Verharzung gebildet hatte.

Die oben beschriebene Darstellung tetraalkylierter Benzhydrole haben sich F. Escherich und M. Moest durch das D. R. P. Nr. 133896 (1901) schützen lassen. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Darstellung von tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen aus den entsprechenden Diamidodiphenylmethanen, darin bestehend, daß man die letzteren bei Gegenwart von Säuren oder unter Anwendung eines besonderen indifferenten Lösungsmittels bei Gegenwart von Alkalien oder deren Salzen der Einwirkung des elektrischen Stromes mit oder ohne Anwendung eines Diaphragmas unterwirft, wobei als Elektroden beliebige, in dem Elektrolyten unlösliche Leiter erster Klasse Verwendung finden können.

3. Anderweitige Verwendungen des elektrischen Stromes auf dem Gebiete der organischen Chemie.

W. Löb hat seine Untersuchungen über pyrogenetische Reaktionen mittels des elektrischen Stromes (Ber. **34**. 915—918 [1901]; Zeitschr. f. Elektroch. **7**. 903—921 [1901]; dieses Jahrb. **8**. 619—628) weitergeführt. Er berichtet in der Zeitschr. f. Elektroch. **8**.

777—778 (1902) über die Darstellung von Diphenyl aus Benzol: $2 C_6H_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + H_2$. Ein Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler enthält im oberen Teile seines Halses den Glühkörper; im Kolben werden 50 g Benzol zum Sieden erhitzt, bis die Luft vollständig durch Benzoldampf verdrängt ist. Man läßt hierzu das Benzol vor dem Stromschluß so lange sieden, bis durch eine an dem Kühler angeschlossene Waschflasche keine Glasblasen mehr entweichen, was in wenigen Minuten der Fall ist. Dann schaltet man den Strom ein von solcher Stärke, daß der Glühkörper hell rotglühend wird; ein Verkohlen des Benzols tritt nicht ein. Nach vierstündigem Kochen am Rückflußkühler hinterläßt die Reaktionsflüssigkeit bei dem Abdunsten des Benzols 11 g weißen kristallinischen Rückstand, aus dem durch Wasserdampf 7,5—8 g reines Diphenyl gewonnen werden. Das nicht mit Wasserdampf flüchtige Produkt besteht zum größten Teile aus Diphenylbenzol.

Ist die Temperatur des Glühkörpers zu hoch, so tritt zunächst starke Verkohlung ein, jedoch scheidet sich die Kohle am Glühkörper selbst festhaftend ab, vergrößert den Querschnitt und verringert den Widerstand und damit die Temperatur des Glühkörpers, so daß eine selbsttätige Regulierung auf die richtige Zersetzungstemperatur, bei welcher gerade keine Verkohlung mehr stattfindet, eintritt. Man kann daher als Glühkörper an Stelle der Kohlenfäden auch dünne Platin- oder Nickeldrähte verwenden, bei welchen sich bald ein Kohleüberzug ausbildet. Überhaupt wählt man zweckmäßig die Temperatur etwas zu hoch, so daß durch eine geringe Verkohlung die Selbstregulierung eintritt. Gleichstrom und Wechselstrom tun natürlich die gleichen Dienste.

Die pyrogene Bildung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol gelingt nach W. Löb (Zeitschr. f. Elektroch. 8. 775—777 [1902]), wenn man die Dämpfe des o-Nitrotoluols mit Wasserdampf verdünnt, bevor sie auf den früher beschriebenen elektrischen Glühkörper treffen; andernfalls tritt schon bei schwacher Rotglut stürmische, bis zur Explosion sich steigernde Zersetzung ein.

20 g o-Nitrotoluol und 100 g Wasser werden im Rundkolben mit Rückflußkühler zu lebhaftem Sieden erhitzt, so daß die Dämpfe nach Verdrängung der Luft den in der früher mitgeteilten Anordnung angebrachten Glühdraht umspülen.

Derselbe besteht aus einem 20 cm langen Platindraht von 0,25 mm Durchmesser, welcher durch einen Strom von 5,32 Volt und 3,5 Amp. zur Gelbglut (t = etwa 1000°) erhitzt wird.

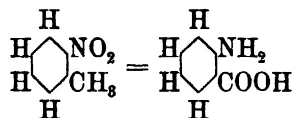
Die wässerige Flüssigkeit färbt sich alsbald gelb, das Nitrotoluol wird zunächst dunkler und geht nach und nach in ein zäh-

flüssiges Harz über, das heftiges Stoßen verursacht. Nach vierstündiger Versuchsdauer wird die Reaktionsflüssigkeit, welche außer Anthranilsäure und Nitrotoluol o-Kresol und Salicylsäure enthält, durch Wasserdampf von Nitrotoluol, Kresol und Salicylsäure befreit. Im Destillat trennt man durch verdünnte Natronlauge das Nitrotoluol von dem Kresol und der Salicylsäure. Die alkalische Lösung der letzteren wird in der Kälte mit Kohlensäure gesättigt, sodann das Kresol ausgeäthert und schließlich die Salicylsäure aus der angesäuerten Lösung gewonnen. Man erhält 0,2—0,3 g Salicylsäure und 0,1—0,2 g Kresol.

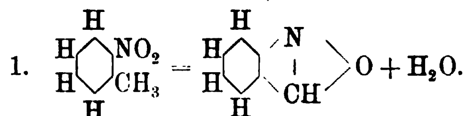
Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird von dem bei der Abkühlung erstarrten braunen Harz filtriert und das Filtrat viermal ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleiben 1,5—1,6 g rohe Anthranilsäure, welche über ihr Kupfersalz gereinigt wird. Das Material des Glühkörpers ist innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß. Platin, Platiniridium, Nickel, Eisen und Kohle ergaben qualitativ gleiche Resultate. Anders jedoch verhält sich Kupfer. Auch erweist sich für die Bildung der Anthranilsäure der Zusatz von flüchtigen Säuren, wie Salzsäure, zu dem Gemisch von Wasser- und o-Nitrotoluoldampf als belanglos. Ebenso ist ein Schwanken der Temperatur des Glühkörpers zwischen 500—1000° ziemlich gleichgültig.

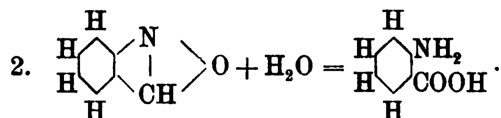
Kupferdrähte als Glühkörper sind zur Darstellung der Anthranilsäure nicht brauchbar, da sie einerseits völlige Verbrennung, andererseits Reduktion zu o-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4NH_2$ veranlassen. Der Wasserdampf wirkt mit dem Kupfer bei der hohen Temperatur als starkes Reduktionsmittel und erzeugt aus dem Nitrotoluol Toluidin; die dabei entstehende Schicht von Kupferoxyd auf dem Glühkörper veranlaßt hinwieder völlige Verbrennung des Nitrotoluols unter Regenerierung der Kupferoberfläche.

Auf welche Weise der als intramolekulare Umlagerung erscheinende Prozeß der Anthranilsäurebildung



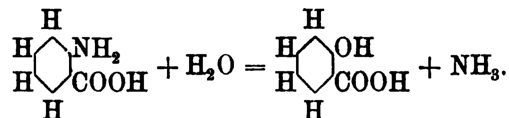
verläuft, ist noch nicht aufgeklärt. Vielleicht entsteht zuerst aus dem Nitrotoluol Anthranil, welches dann durch den hoch erhitzten Wasserdampf in Anthranilsäure übergeht:



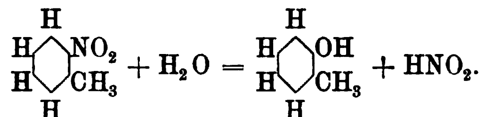


Diese Deutung steht mit keiner der bekannten Umwandlungsvorgänge von o-Nitrotoluol in Anthranilsäure im Widerspruch.

Das Auftreten der Salicylsäure ist jedenfalls der gleichzeitigen Einwirkung von Wasserdampf und hoher Temperatur auf die Anthranilsäure zuzuschreiben:



Das o-Kresol kann aus o-Nitrotoluol unter Abspaltung von salpetriger Säure durch hoch erhitzten Wasserdampf entstanden sein



4. Verwendung der Elektrizität in der Zuckerfabrikation, in den Gährungsgewerben und bei der Reinigung und Aufarbeitung organischer Rohprodukte.

Mehrere Patente beschäftigen sich mit der elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften; es ist dies ein Gebiet, auf dem sich widersprechende Angaben eine besondere große Rolle spielen.

H. Aschermann will nach dem D. R. P. Nr. 131894 (1900) Eiweißstoffe aus Preß- oder Diffusionssäften abscheiden, indem er sie unter Anwendung von Metallsulfidanoden elektrolysiert.

Das D. R. P. Nr. 131875 (1901) von A. Nodon und J. Pietton beansprucht ein Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Mangansuperoxyd mit oder ohne Gegenwart von Kalk, zum Zweck, die Bildung des Sauerstoffs an der Anode und die Verbindung desselben mit den nicht zuckerhaltigen, organischen und unorganischen Substanzen zu befördern. Nachdruck wird gelegt auf die Verwendung unangreifbarer Elektroden aus einer Legierung von 80% Blei und 20% Antimon.

A. Kollrepp und A. Wohl beschreiben im D. R. P. Nr. 136670 (1901) ein Verfahren zur elektrolytischen Verarbeitung von Zuckerlösungen aller Art, welches unangreifbare Elektroden verwendet

unter Zusatz von Bleisaccharat oder anderen leicht angreifbaren, basischen Blei- oder Zinkverbindungen. Die fällbaren Nichtzuckerstoffe werden als unlösliche Metallverbindungen abgeschieden und die Metallhydroxyde aus diesen Niederschlägen mittels des kathodisch gewonnenen Alkalis wieder regeneriert.

Die Engl. Patente Nr. 22 767 (1900) von Lavollay und Bourgoin, Reinigung und Entfärbung von Zuckerlösungen, sowie Nr. 3313 (1901) von Thompson (Société Mangano-Electrique pour la purification des eaux et des boissons), Reinigung von Getränken, und Nr. 9210 (1900) von Thompson (Lavollay und Bourgoin), Reinigung von Rohsprit, decken sich im wesentlichen mit den D. R. P. Nr. 112120, 116693, 118048. (Siehe dieses Jahrb. 8. 629—630.)

Das D. R. P. Nr. 131 932 (1901) und das Engl. Pat. Nr. 12 431 (1900) von B. Schwerin beschreiben ein Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, vegetabilischen und animalischen Substanzen durch Elektro-Osmose. Die zerkleinerten Stoffe werden in lose Berührung mit den Elektroden gebracht. Bei Stromdurchgang wandert der den Elektrolyten bildende wässerige Bestandteil zur Kathode. Der Apparat besteht aus einem flachen Kasten mit durchlöchertem Boden, auf welchem die Kathode liegt, während die Anode die nasse Füllung des Kastens von oben her leicht zusammenpreßt. Sobald der Strom geschlossen wird, tropft die Flüssigkeit so rasch ab, als ob der Inhalt des Kastens unter hohem Druck ausgepreßt würde.

Deutsche Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Herstellung von Azoxykörpern. Nr. 127 727 von 1900.

C. F. Boehringer u. Söhne, Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen. Nr. 127 815 von 1901.

C. F. Boehringer u. Söhne, Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen in alkalischer Flüssigkeit. Nr. 130 742 von 1901.

C. F. Boehringer u. Söhne, Zusatz zu Nr. 130 742. Nr. 131 404 von 1901.

A. Nodon und J. Pietton, Reinigung von Zuckersäften. Nr. 131 875 von 1901.

H. Aschermann, Abscheidung von Eiweiß aus Preß- u. Diffusionssäften. Nr. 131 894 von 1900.

B. Schwerin, Entwässerung durch Elektro-Osmose. Nr. 131 932 von 1901.

F. Escherich und M. Moest, Oxydation von Diaminodiphenylmethanen zu Diaminobenzhydroten. Nr. 133 896 von 1901.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Reduktion von Indigo. Nr. 136 567 von 1902.

A. Kollrepp u. A. Wohl, Reinigung von Zuckerlösungen. Nr. 136 670 von 1901.

M. Moest, Darstellung von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen. Nr. 138 442 von 1901.

Englische Patente.

Thompson (Société Mangano-Electrique pour la purification des eaux et des boissons), Reinigung von Getränken. Nr. 3313 von 1901.

Johnson (C. F. Boehringer u. Söhne), Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen. Nr. 4175 von 1900.

Thompson (Lavollay u. Bourgoin), Reinigung von Rohsprit. Nr. 9210 von 1900.

B. Schwerin, Entwässerung durch Elektro-Osmose. Nr. 12431 von 1900.

Johnson (C. F. Boehringer u. Söhne), Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen. Nr. 19679 von 1900.

Lavollay u. Bourgoin, Reinigung und Entfärbung von Zuckerlösungen. Nr. 22767 von 1900.

Amerikanische Patente.

M. Buchner, Reduktion von Nitro- und Azokörpern zu Aminen. Nr. 700670, 700671, 700672.

Harris, Äther aus Acetylen. Nr. 711565.

Alkalichloridelektrolyse und Bleichapparate.

1. Hypochlorite.

Die für die Technik wichtige Arbeit von Förster und Müller: „Über die bei der elektrolytischen Darstellung von Hypochloriten und Chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten“ ist bereits S. 357 besprochen worden. Dieselben berichteten über das Verhalten der unterchlorigen Säuren und ihrer Salze bei der Elektrolyse (S. 358) und über die Einwirkung der Halogene auf Alkalien (S. 361). Über die Beständigkeit der Hypochlorite und Hypobromite s. Graebe[1] und Sünden[2] s. auch Cuénod.[3] Kershaw berichtet über eine englische Gesellschaft in Nottingham „Electric Bleaching Co.“, die mit einem Kapital von 300000 Mk. zur Exploitierung der Vogelsang-Patente gegründet wurde. In Frankreich sei die größte Elektrolyt-Bleicherei die von Corbin und Co. in Lancey, mit der jährlich 1000 t Cellulose gebleicht werden. In Amerika diene der Woolf'sche Apparat zur Erzeugung von Desinfektionslaugen aus Seewasser für Wasser; in Massachusets soll elektrolytisch erzeugtes Chlor direkt zu Bleichzwecken verwandt werden.[4]

1) Ber. **35**. 2753.
2) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1183.
3) Ebenda 1132.
4) Lond. Electr. **48**. 462.

Die „Fabrikation der Bleichmaterialien" ist der Titel eines recht guten Werkchens von Hölbling.[1] Es enthält u. a. eine Zusammenstellung der bekannten Verfahren und der patentierten, insbesondere auch der elektrolytischen Apparate für die Darstellung von Hypochloriten.

Über die Bleichelektrolyseure der Fabrik elektrischer Bleichapparate in Pfronten (Bayern) berichtet die Elektroch. Zeitschr. **9**. 93.

Atkins im Am. Pat. Nr. 699907 geschützter Apparat zur Darstellung von Hypochloriten usw. wurde bereits früher abgebildet.[2] Genaueres über das Verfahren teilte E. Waker mit.[3] Das trogförmige mit Kohleanoden ausgelegte Gefäß ist 10 Fuß lang, 2 Fuß breit. Die Anodenfläche beträgt 20 Quadratfuß. $J = 1000$ bis 1500 Amp., $V = 3$ bis 4 Volt. Stündlich werden 500 bis 1000 Gallonen 10prozentige Salzlösung elektrolysiert. Atkins macht den überaus törichten Vorschlag, die abgebleichte Lauge wieder von neuem in den Prozeß einzuführen. Eine schottische Firma in Dunferline soll dieses Verfahren als für besten Damast besonders geeignet erkannt haben (!). In der Mount Morgan Mine in Queensland soll es für metallurgische Zwecke ausprobiert werden. — Was an diesem Verfahren originell oder brauchbar sein soll, ist nicht zu ersehen. Kohlenanoden in Bleichelektrolyseuren sind überdies erfahrungsgemäß baldiger Zerstörung unterworfen.

Clark[4] baute einen Bleichelektrolyseur allseitig geschlossener Form.[5]

Haas und Oettel verbesserten ihren Apparat[6] im D. R. P. Nr. 130345: Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden. Zur Vermeidung von Nebenschlüssen (Stromverlusten) durch die Laugenzirkulation werden sowohl die Laugendurchflüsse von einer Kammer zur anderen, als auch die Zu- und Abflüsse nach und von den einzelnen Kammern als Flüssigkeitswiderstände ausgebildet; die betreffenden Leitungen oder Kanäle haben also geringen Querschnitt und große Länge.

Long elektrolysiert[7] eine kochsalzhaltige Papierbreipaste zu Bleichzwecken unter Druck und heftigem Rühren.

---

1) Berlin, bei Julius Springer.

2) Jahrb. 8. 490.

3) Eng. and. Min. Journ. **1902**. II, 679.

4) Am. Pat. Nr. 706529 und Nr. 708796.

5) Abbildungen s. Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1236. Genaue Beschreibungen der Patente Elektroch. ind. I. 65, 97.

6) Jahrb. 8. 478.

7) Am. Pat. Nr. 702142.

Martin baut einen Elektrolyseur aus, in einer Zelle hintereinander stehenden, mit Platinfolie von 0,03 mm Dicke belegten Schieferplatten.[1]

Schoop berichtete[2] über seine schon früher beschriebenen Bleichapparate. Leider fehlen alle maßgebenden Zahlen über Salz, Energieverbrauch, Konzentrationen usw., so daß seine Angaben ziemlich wertlos sind.

Seibert und Tempel[3] elektrolysieren Kochsalz in einer mit Kohle-Elektroden ausgestatteten Diaphragmen-Zelle. Das anodisch entwickelte Chlor wird teils in der Kathodenlauge, teils in besonders hierzu konstruierten Türmen von Wasser absorbiert. Auch diese Erfinder haben den unglücklichen Gedanken, die einmal zum Bleichen benutzte Lauge dem Elektrolyseur wieder von neuem zuzuführen.

Vogelsangs Engl. Pat. Nr. 4017 von 1901[4] enthält zum größten Teil Vorschriften für die Bleichoperationen selber. Das Engl. Pat. Nr. 4489 von 1901 des Erfinders behandelt denselben Bleichelektrolyseur mit Mittelleiterelektroden, wie die beiden deutschen Gebrauchsmuster Nr. 156898/99 von 1901.[5] Platinbleche werden mäanderförmig gefalzt und Schiefer- oder Glasstreifen in die Vertiefungen eingelegt. Das ganze wird zur einer plattenförmigen Mittelleiterelektrode versteift, deren mehrere in einem Bottich hintereinander geschaltet und so zu einem Bleichelektrolyseur vereinigt werden.[6]

Notizen über die Industrie der Bleichstoffe in den Vereinigten Staaten s. Chem. Ztg. **1902**. 713.[7] Es existieren dort 25 Fabriken, die mit der Erzeugung von Hypochloriten, Wasserstoffsuperoxyd, schwefliger Säure und Bisulfiten beschäftigt sind.

Neue Verwendungsarten der Hypochlorite.

Eine Verminderung der Affinität der animalischen Faser zu Farbstoffen bei einer bestimmten Behandlungsmethode mit Hypochloriten beobachtete die Badische Anilin- und Sodafabrik.[8]

---

1) Franz. Pat. Nr. 311580. Journ. soc. chem. ind. **1902**. 342.

2) Elektroch. Zeitschr. **9**. 142.

3) Engl. Pat. Nr. 9812 von 1902. S. S. 640.

4) Suppl. zum Engl. Pat. Nr. 20214 von 1899, vgl. Engelhardt, Hypochlorite, S. 246.

5) Engelhardt, ebenda S. 209 u. 210; identisch mit dem Engl. Pat. Nr. 14104 von 1900, Lond. Electr. Rev. **1902**. II. 733; Franz. Pat. Nr. 311580 und Am. Pat. Nr. 703861.

6) Abbildungen und Beschreibung auch in Electr. World **1901**. II, 58 und Elektroch. Ind. I, 28.

7) Electroch. Ind. I, 143.

8) Chem. Ztg. **1902**. 1208, Franz. Pat. Nr. 318471.

Jaubert[1] mischt Alkalimetallperoxyde mit Permanganaten, Hypochloriten oder Nickel- und Kupfersalzen und komprimiert die Mischung zu Patronen. Sie entwickeln beim Einwerfen in Wasser Sauerstoff.

Sadtler[2] schlug vor, mit Natriumhypochloritlösungen Zink oder Zinkblende zu lösen und die entstandene Zinkatlösung mit Diaphragmen aus Ton zu elektrolysieren, wobei Zink abgeschieden und Chlor zu event. neuer Laugenbereitung entwickelt wird. V soll $= 2{,}5_4$ Volt, $J = 50$ Amp./qm betragen.

Sjöö und Tornell[3] empfahlen Natriumhypochlorit als Reinigungsmittel für die im Brauereibetrieb benutzten Gegenstände und Reservoire.

Trivick empfahl eisenchloridhaltige Hypochloritlösungen zur Extraktion Au- und Ag-haltiger Erze.[4]

2. Chlorate, Perchlorate, Jodate, Perjodate.

Von theoretischen, für den Techniker wichtigen Arbeiten seien erwähnt: Burrow, Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat.[5] Meußer, Untersuchungen über die Löslichkeit von Chloraten des Mg, Zn, Co, Ni, Cu und Cd.[6] Ferner die Arbeiten von Müller.[7] Förster und Müller[8], Müller und Friedberger, Darstellung freier Überjodsäure durch Elektrolyse.[9]

Eine neue Verwendungsweise für Chlorate fand Sthamer.[10] Er gewann aus Cellulose bei 60—70° mit Hilfe von HCl bei Gegenwart von zur Überführung in Oxycellulose ungenügenden Mengen von $KClO_3$ eine säurefeste Hydrocellulose.

Chloraterzeugung. Über diese berichtet kurz Sheldon.[11]

Corbin[12] benutzt Chromsäure in Form von durch Salzsäure angesäuerter Bichromatlösung als Zusatz bei der Darstellung von Chloraten, Perchloraten, Jodaten und Bromaten.[13]

---

1) Compt. rend. **134**. 778.
2) Transact. Am. Electroch. Soc. **1**. 141; vgl. Electr. World **1902**. I, 962.
3) D. R. P. Nr. 133895.
4) Am. Pat. Nr. 706365.
5) S. 363.
6) Ber. **35**. 1414.
7) S. 360.
8) S. 357.
9) Ber. **35**. 2652.
10) Franz. Pat. Nr. 309759. Journ. soc. chem ind. **1902**. 65.
11) Am. Electr. Rev. **1902**. I, 335.
12) Engl. Pat. Nr. 17320 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 970.
13) Vgl. Förster und Müller, S. 357. Das Patent ist fast identisch mit dem Am. Pat. Nr. 693035 von Lederlin, Electr. World **1902**. I, 348; Journ. soc.

Gall und Montlaur erhielten von der Acad. des sciences in Paris für ihre Verdienste um die Ausbildung des elektrolytischen Chloratverfahrens den Preis Kastner-Boursault.[1]

Kershaw[2] gibt als die für Chlorat installierte Energie die übertriebene Zahl von 40000 HP an. 1900 seien insgesamt 9000 t produziert worden (diese Zahl ist wohl auch wesentlich zu hoch gegriffen). Von neuen Fabriken sei nur die 1901 gegründete der National Electrolytic Co. mit 2000 HP in Niagara Falls zu erwähnen. Corbin in Chedde produziere jährlich 4500 t und habe in einem neuen Sprengmittel „Cheddite" ein Absatzgebiet für Chlorat gefunden. Die Stromausbeute habe derselbe bis 85 % gebracht. Kershaw bringt dann noch kurze Notizen über die Fabrik der Soc. d'Electrochimie in Vallorbes, der National Chem. Co. und über Brochets Verfahren. — Derselbe Verf. publizierte ein interessantes Referat mit Beschreibungen und Abbildungen verschiedener elektrolytischer Chloratverfahren.[3]

Threlfall[4] behauptet, zur Erzielung guter Chloratausbeuten sei die Anwesenheit freier unterchloriger Säure, ungefähr 2 g im Liter, notwendig. Er ordnet zu dem Zwecke neben der der Anode gegenüberstehenden Kathode eine „Hilfskathode" in einem Diaphragma an. Der Überschuß von Chlor in der Anode soll dann mit vorhandenem Hypochlorit nach: $RClO + H_2O + 2Cl = RCl + 2HClO$ reagieren, letztere nach $3HClO = 2HCl + HClO_3$ spontan zerfallen und diese mit vorhandenem Hypochlorit nach $HClO_3 + RClO = RClO_3 + HClO$ sich umsetzen u. s. f. Bei 1000 Amp.-Einheiten sollen 50 Amp. durch die Hilfskathode gehen, wobei Stromausbeuten bis 90 % erhalten werden.

---

chem. ind. **1902**. 346; Engl. Pat. Nr. 14386 von 1902 und D. R. P. Nr. 136678; Chem. Centralbl. **1902**. II, 1349. Im Engl. Pat. Nr. 14387 von 1902, identisch mit Franz. Pat. Nr. 317930/31 empfiehlt derselbe bei der Darstellung von Chloraten und Perchloraten die dabei auftretende Alkalität durch kontinuierlichen oder periodischen Zusatz von HCl abzustumpfen. Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1282.

1) Chem. Ztg. **1902**. 13.

2) Lond. Electr. **48**. 423.

3) Corbin, Franchot und Gibbs (über die nach deren Verfahren arbeitende National Electrolytic Co. s. auch Electr. Ind. I, 19); North Am. Chem. Co., Chem. Construction Co., Consortium für elektrochemische Industrie Golling, Gesellschaft für elektrochemische Industrie Turgi, Hurter, Electroch. Ind. I, 106; Lond. Electr. Rev. **50**. 83; Am. Electr. Rev. **41**. 475; Electr. World **1902**. I, 37, 315; II, 714; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 115. — Über die Chloratproduktion der Oldbury Chem. Co. s. Electroch. Ind. I, 17.

4) Am. Pat. Nr. 716780; Electroch. Ind. I. 215.

3. Chlor und Alkali.

Der Preis des Chlorkalkes ist Ende 1902 auf ein Niveau gesunken, der ein rentables Arbeiten nicht mehr gestattet. Der rapide Fall der Preise ist wohl großenteils auf die Nichterneuerung des englischen Preiskartells zwischen den Chlorkalkfabriken zurückzuführen, welches mit 1. Januar 1903 sein Ende fand. Es wird berichtet[1], daß für 1903 Kontrakte abgeschlossen worden seien, nach welchen pro Tonne nur mehr 62 Mk. statt wie bisher 120 Mk. bezahlt werden. Über die Bedeutung dieser Preisreduktion für die U. S. siehe.[2] Über die Ein- und Ausfuhr von Bleichstoffen in England s. Chem. Ztg. **1902**. 20, 855. Notizen über den deutschen Chlorkalkmarkt s. ebenda 1165 (Berichte deutscher Handelskammern).

Kershaw referiert[3] kurz über die technische Chloralkalielektrolyse, ohne neue Daten beizubringen. Er schätzt die in 30 Fabriken installierte Energie auf 52000 HP. Die Fabrik der Elektrochemical Co. in St. Helens wurde geschlossen. Am Niagara arbeitet die Castner Elektrolytic Alkali Co. jetzt mit 6000 HP. Er bringt ferner Notizen über die Fabrikation der Electrolytic Alkali Co. in Middlewich, die Acker Process Parent Co., die Fabriken in Jemeppe, Osternienburg, Monthey, Chèvres, über das Rhodinverfahren, das Glockenverfahren; Griesheim, Bitterfeld und Rheinfelden sollen nach ihm 25000 tons Ätznatron und 40000 tons Chlorkalk erzeugen. (Diese Zahlen sind falsch. In der Praxis stellt sich das Verhältnis Natron : Chlorkalk wie 3 : 7. Die Produktion anderer Chlorprodukte ist für obige Fabriken vorläufig so gering, daß ein Verhältnis 3 : 5 sich nicht ergeben kann.) Derselbe referierte[4] ausführlicher über die Produktion in Middlewich (Electrolytic Alkali Co.), Weston Point (Castner Kellner), in den deutschen Fabriken nach System Griesheim, in Les Clavaux (Sondières électrolytiques), St. Gobain (Hargreaves-Bird), Bozel, Lamotte (Soc. ind. des prod. chim., Comp. gén. d'Electrochimie), Chèvres (Volta suisse; die Fabrik ist aber schon lange Zeit geschlossen!), Monthey (Usines de prod.

1) Chem. Ztg. **1902**. 906.

2) Engen. and Min. Journ. **1903**. II, 396; ebenda 635 und I, 401 s. über die Ergebnisse der amerikanischen elektrolytisch arbeitenden Chlorkalkfabriken. Über die jetzigen billigen Londoner Chlorkalkpreise s. auch Electr. World **1902**. II, 916.

3) Lond. Electr. **48**. 421.

4) Lond. Electr. **50**. 18, 138, 219, 305, 360. Vgl. Electrochem. Ind. I. 143. Electr. World **1902**. II, 968.

chim.), Jemeppe (Solvay), Donetz (Solvay), Slaviansk (Griesheim), Zombkowice (Bitterfeld), Jaice, Aussig, Bussi (Volta italienne), Flix (Griesheim), ferner über die Fabriken am Niagara (Castner Electrol. Alk. Co., Roberts Chem. Co., Acker), bei Soult St. Marie (Rhodin — Amer. Alkali Co.), bei Rumford und Berlin Falls (Le Sueur), bei Wyandotte (Pennsylvania Salt Man. Co., „¡Bell" mercury cell). Er gibt a. a. O. S. 307 eine unkontrollierbare, tabellarische Übersicht über die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Systeme. Bezüglich seiner Annahme über die zukünftige Verbreitung des Glockenverfahrens muß er sich eine scharfe Zurechtweisung durch Schroers[1] gefallen lassen. — Über die Canadian Electroch. Co. s. Electr. World **1902**. II, 761 und Chem. Ztg. **1902**. 1138.

Über die Tätigkeit des Deutschen Patentamtes auf dem Gebiete der Elektrolyse der Chloralkalien s.[2]

Buchner berichtete in einem lehrreichen Vortrage über die Entwicklung und technische Bedeutung der elektrolytischen Chlor- und Alkali-Industrie.[3]

Miolati sprach[4] über elektrolytische Sodaprozesse. Interessenten werden manche wichtige Angabe auch in dem Werke von Witt, „Die chem. Industrie des Deutschen Reiches im Beginne des 20. Jahrhunderts" finden.[5] — Über die (im übrigen durchaus berechtigte: vgl. unsere Bemerkungen Jahrb. **8**. 491) Geheimniskrämerei in der elektrochemischen Industrie beklagt sich ein naiver Referent in Electr. World **1902**. I, 821.

Von Notizen kommerziellen Inhaltes seien erwähnt: Elektroch. Werke und ebendiese Rheinfelden Chem. Ztg. **1902**. 512. Schweiz: aus Rev. gén. des sciences vom 30. Nov. 1901; L'Electricien **1902**. I, 176. Österreich: Kellner, Fabrik in Jaice: Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 209. Das „Syndikat Dr. Karl Kellner" in Wien hat sich mit dem Übergange dieser Fabrik an die Bosnische Elektr. A.-G. aufgelöst. Spanien: Über die Griesheimer Fabrik in Flix, s. Electr. World **1902**. I, 480. Italien: Das Journ. soc. chem. ind. **1902**. 509 berichtet über die Neugründung einer Fabrik in Mailand. Sie soll in Varallo mit 600 HP von der Sesia errichtet werden. In 350 Arbeitstagen sollen 2880 t Natronlauge (also wohl von 30 %) gewonnen werden. Der naive Berichterstatter erwähnt, daß dieses Unternehmen mit 14 % Gewinn arbeiten werde. Vgl. auch Chem. Ztg. **1902**. 1067, Gründung der Societa Elettrolitica Ital. in Mailand (Patente Cuénod & Fournier). Nach Lond. Electr. Rev. **1902**. I, 941 soll die

1) A. a. O. 279.
2) Elektrochem. Zeitschr. **9**. 151.
3) Zeitschr. d. deutsch. Archit.- und Ingen.-Vereins vom 14. 12. 1901.
4) Chem. Ztg. **1902**. 925.
5) Berlin, bei Gärtner-Herzfelder.

Societa ital. di Elettrochim. in Rom die Errichtung einer Fabrik mit 8300 HP planen. — England und Amerika: Castner Kellner Co.: Lond. Electr. Rev. **1902**. I, 783 und 93, Lond. Electric. **50**. 82, **49**. 124, 206; Electrochem. and Metallurg. **1902**. 117, 118; Engen. and Min. Journ. **1902**. II, 635; Chem. Ztg. **1902**. 445; Electrolytic Alkali Co.: Lond. Electr. **50**. 40; **49**. 1039; Lond. Electr. Rev. **51**. 714, 796; Engen. & Min. Journ. **1902**. II, 635, 663; Chem. Ztg. **1902**. 378, 1067; Rhodin, (Commercial Development Co.): Electroch. and Metallurg. **1902**. 117; Lond. Electr. **48**. 841; Elektroch. Zeitschr. **9**. 4; United Alkali Co.: Engen. and Min. **1902**. I, 461, II, 396; Lond. Electr. Rev. **1902**. I 483; Chem. Ztg. **1902**. 688; Lond. Electr. **48**. 884, 922; Niagara Electroch. Co.: Engen. and Min. Journ. **1902**. II, 834; Acker: s. Hutton und Petavel Lond. Electric. **50**, 349. Der Chlorkalk-Konsum in Amerika wird (Engen. and Mining Journ. **1902**. II, 362) auf ca. 80000 t jährlich geschätzt. Die Produktion Amerikas (Chem. Ztg. **1902**. 713) in 25 Fabriken (10 in New-York, 6 in Pennsylvanien, 3 in New-Jersey, 3 in Illinois, je 1 in Missouri, Michigan, Illinois, diejenigen Fabriken, welche andere Bleichstoffe, SO_2, H_2O_2 usw. erzeugen, inbegriffen) war = 11000 t im Werte von 2 Millionen Mk. — In Elektroch. Ind. I, 121 eine Biographie Castners.

Von theoretischen für die Technik der elektrolytischen Chloralkalizerlegung bezw. Ätznatronzerlegung wichtigen Arbeiten seien die folgenden erwähnt: Winteler[1], der Vorgang bei der Bildung des Chlorkalkes. Über denselben Gegenstand s. Tiesenhold.[2] Brode[3], Förster und Müller[4], Glaser[5], Hittorf.[6] S. ferner James[7] Analysen im Chloralkalibetrieb, Mellor und Russell[8], Reines Chlor durch Elektrolyse von Chlorsilber; Seidell, Löslichkeit von Glaubersalz- und Kochsalz-Gemischen.[9]

Notizen über die bei manchen Arbeitern im Chlorbetrieb auftretende, auf die Einwirkung von Chlor, Chlorphenolen und verstäubendes Alkali zurückgeführte Chlorakne s. Russig[10] and Jaquet.[11]

Bezüglich neuer Verwendungsarten von Chlor und Chlorprodukten sei auf folgende Vorschläge verwiesen:

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **1902**, 161.
2) Journ. prakt. Chem. **65**, 512.
3) S. unter „Natrium“.
4) S. 357 ff.
5) S. 364, wichtig für die Technik des Quecksilberverfahrens.
6) Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 481; wichtig für die Technik der Diaphragmenprozesse.
7) Chem. Centralbl. III, **1902**. I, 1425.
8) Chem. Ztg. **1902**. 654.
9) Am. Chem. Journ. **27**. 52.
10) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 597; Chem. Ind. **1902**. 200, **238**, 432; Chem. Ztg. **1902**. 825.
11) Chem. Ztg. **1902**. 1205, s. auch S. 827.

Atkins[1] erfand ein Verfahren zur Chlorierung von Erzen und Mineralien mittels Chloraten. Combes schlug ein neues Verfahren zur Darstellung von CCl_4 und CS_2 durch Überleiten von Chlorschwefel über glühende Kohle vor.[2] Engels[3] prüfte das Verfahren Traubes zur Sterilisation von Trinkwasser mittels Chlorkalkes. Sadtler wandte sich gegen die Anwendung von CCl_4 zur Fettextraktion an Stelle von Benzin, als dessen Ersatz der Chlorkohlenstoff zu teuer sei. Er erwartet dagegen, daß die (höcht unwahrscheinliche) Erzeugung von CCl_4 auf elektrischem Wege seinen Preis sehr reduzieren werde.

A. Diaphragmenverfahren.

Electroch. Ind. I. 195 enthält eine, nur Bekanntes betreffende, Notiz über die von Villeroy und Boch fabrizierten Diaphragmen nach Le Blanc.

Byrnes und Townsend stellten ältere, den Diaphragmenprozeß betreffende amerikanische Patente auszugsweise zusammen.[4]

Townsend referierte in einer lesenswerten Abhandlung über die Natur der Vorgänge beim Diaphragmenprozeß.[5] Derselbe studierte[6] den Einfluß der Diffusion bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen. Beide Arbeiten lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. — Derselbe gab[7] einen historischen Exkurs über die Diaphragmenverfahren und beschrieb ebenda die schon im letzten Jahrbuch erwähnten Zellen von Moore und Allen.

Barnes Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern[8], ist gekennzeichnet durch die kombinierte Anordnung von luftdicht verschließbaren Zersetzungszellen mit selbsttätig den Flüssigkeitsstand in den Zersetzungszellen regelnden, luftdicht geschlossenen Speisevorrichtungen und unterhalb der Zellen angeordneten, ebenfalls luftdicht verschlossenen Behältern zum Auffangen des aus den Elektrodenkammern abfließenden gebrauchten Elektrolyten in der Weise, daß in diesen Behältern gleichzeitig dasselbe Vakuum erzeugt werden

---

1) D. R. P. Nr. 137050; Chem. Ztg. **1902**. 1180.
2) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 272; Rev. prod. chim. **14**. 356.
3) Chem. Ztg. **1902**; Repert. S. 302.
4) Electroch. Ind. I. 114, 152, 196; s. auch ebenda S. 83.
5) Ebenda S. 119.
6) Ebenda S. 23.
7) Electr. World **1902**. II, 16.
8) D. R. P. Nr. 130049.

kann, zum Zwecke, die Elektrolyse ununterbrochen und selbsttätig zu gestalten.[1]

Brochet und Ranson, Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien auf elektrolytischem Wege.[2] Katholyt: Kochsalzlösung (200 g im Liter). Anolyt: ebenso (400 g im Liter) mit wenigstens 130 g, vorteilhaft 300 g, Natriumsulfid im Liter. Anode: Kohle, Pb, Pt usw. Kathode: Fe. $J = 5$ Amp./qcm, $T = 40$ bis 50°, $V = 1{,}5$ Volt. Oxydation an der Anode, zunächst zu Thiosulfat, findet unter S-Abscheidung erst statt, wenn die Konzentration der Na_2S-Lösung unter 130—150 g im Liter sinkt. Dabei beginnt das Voltmeter zu steigen. Man reichert deshalb den Anolyten vorteilhaft kontinuierlich mit Na_2S an, so daß hiervon nie weniger als 200 g im Liter vorhanden sind.

Chaplin und Halloran[3], Apparat zur Elektrolyse der Chloralkalien. Er ist in Fig. 111 im Vertikalschnitt dargestellt. Die

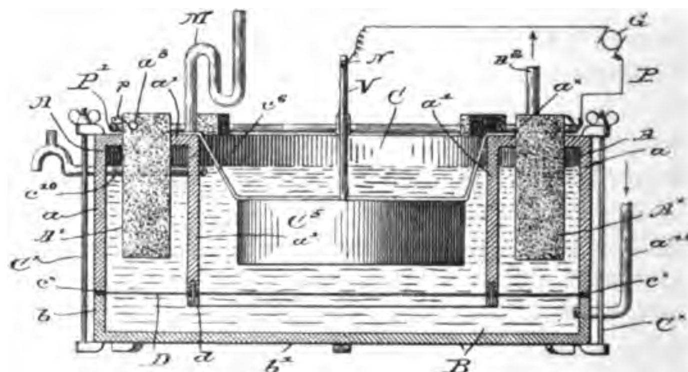


Fig. 111.

Anodenglocke mit den Anoden A ist ringförmig an dem oberen Innenrande der elektrolytischen Zelle angebracht. c ist ein Asbestdiaphragma, C_5 ist der mit einer spiralförmigen Kupferkathode ausgerüstete Kathodenraum. Alles übrige ist aus der Abbildung erkenntlich. Irgend welche Vorzüge scheint dieser Apparat gegenüber bekannten Konstruktionen nicht zu besitzen.

Mac Donalds Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Metallsalzen[4] besteht aus einer durch (Tonplatten-[?]) Siebe unter-

1) Abbildungen des Apparates Elektroch. Zeitschr. **9**. 205, 249.

2) D. R. P. Nr. 133186; vgl. S. 465; Engl. Pat. Nr. 7397 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 408.

3) Am. Pat. Nr. 695033; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 476.

4) Am. Pat. Nr. 697157; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 710.

teilten Zelle; die Siebe sind mit Asbestdiaphragmen belegt.[1] — Die nach Hargreaves-Bird arbeitende Anlage der Electrol. Alkali Co. in Middlewich wurde von Borns beschrieben. Wir glauben uns mit einem Hinweis auf diese jedermann leicht zugängliche Abhandlung begnügen zu können.[2]

Der im Electroch. and Metallurg. **1902**. 166 abgebildete Diaphragmenapparat von Long[3] ist nur für die Behandlung von Erzen mit Hypochloritlösung während der Elektrolyse selbst konstruiert. Wir dürfen uns deshalb begnügen, auf das Originalpatent zu verweisen.

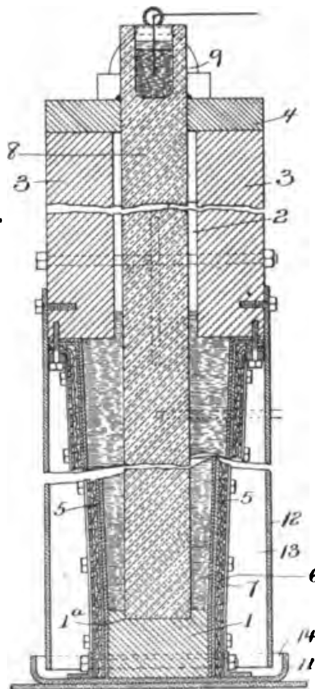


Fig. 112.

Marino empfahl[4] zu Diaphragmen für Primärbatterieen und elektrolytische Apparate Holz, das sukzessive mit Kupferoxydammoniak, Alkali, Chlorcalcium, Salzsäure (oder Salpeter-Schwefelsäure) und heißem Alkohol behandelt wurde.

Die von Moore und Allen im Am. Pat. Nr. 716804[5] beschriebene Diaphragmenzelle ist identisch mit der im Jahrb. **8**. 497 bereits besprochenen. Aus diesem Patente entnehmen wir noch, daß $J = 440$ bis 510 Amp./qm ist und daß pro qm Diaphragma pro Stunde 3 l Elektrolyt hindurchfließen, während $T =$ ca. 80° ist. In einem zweiten Patente[6] behauptet Moore, die nach demselben (Hargreaves-)Typus gebauten Zellen würden rasch unbrauchbar, da sich in der Regel Kalk und Magnesia (aus den dem Kochsalz als Verunreinigung beigemengten Chloriden) auf der Kathode niederschlüge und das Diaphragma verstopfe. Es sei ihm gelungen, diesen Übelstand zu vermeiden, indem

1) Das Originalpatent steht dem Ref. nicht zur Verfügung; er konnte kein Bild von der Arbeitsweise des Apparates gewinnen.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 213; s. auch Electr. World **1902**. I, 697, 970; Walker, Engeneer. and Min. Journ. **1902**. I, 971; Lond. Electric. **48**. 807, woselbst ein instruktiver schematischer Querschnitt durch die Hargreaves-Bird-Zelle abgebildet ist; Elektroch. Zeitschr. **9**. 269; Elektrot. Zeitschr. **1902**. 260.

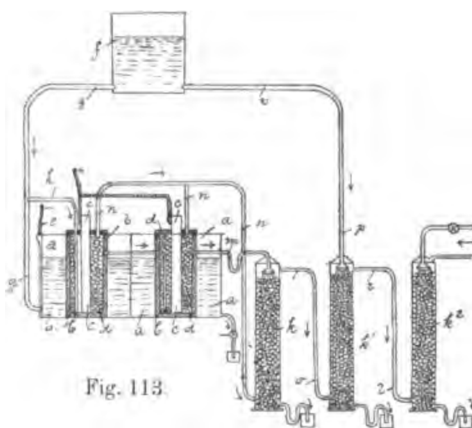
3) Am. Pat. Nr. 699964.

4) Engl. Pat. Nr. 22303 von 1901.

5) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 971; Electroch. Ind. I, 215.

6) Am. Pat. Nr. 703289; Electr. World **1902**. I, 16.

er (s. Fig. 112, auf die im übrigen die im Jahrb. 7. 432 gegebene Beschreibung anwendbar ist) die Kathode in ein Gefäß *12* einhüllte, so daß der Wasserstoff den zwischen *12* und dem Diaphragma *5* verbleibenden Raum ausfüllt und dabei alle Luft verdrängt, während er gemeinsam mit der bei *14* abfließenden Kathodenlauge entweicht. Sobald alle Luft verdrängt sei, scheide sich Kalk und Magnesia nicht mehr ab, sondern fließe in Form löslicher Substanzen ebenfalls durch *14* ab. — Man sieht sofort, daß diese irrige Behauptung nur aufgestellt wurde, um eine Umgehung des Hargreaves-Bird-Verfahrens zu ermöglichen. Niemals kann die Natur der die Kathode umgebenden Gase einen Einfluß ausüben, wie ihn Moore voraussetzt.


Fig. 113.

Seibert und Tempel[1] ließen sich einen Diaphragmenapparat patentieren, der sich von den gebräuchlichen durch den unbrauchbaren Vorschlag unterscheidet, die Anoden mit Koksklein zu umgeben. Das Chlor soll teils in Türmen *k* (s. die Fig. 113) durch Wasser, teils zur Hypochloritbildung in der Kathodenlauge aufgefangen werden.

Sommer[2] beschrieb eine Diaphragmenzelle ohne wesentliche Neuerungen. Man denke sich in einem, die Kathode darstellenden Eisentopf einen, den Anodenraum darstellenden Tontopf umgekehrt eingesetzt. Der Anodenraum ist unten durch auf ein Tonsieb geschütteten Quarzsand abgeschlossen.

B. Quecksilberverfahren.

Byrnes und Townsend geben eine Zusammenstellung von Auszügen älterer amerikanischer Patente, welche dieses Verfahren betreffen.[3]

Bells Apparat[4] besteht (s. die Fig. 114) aus einer Elektrolyseurzelle *a* mit den Anoden *c*—*i* und zwei Amalgamzersetzungszellen

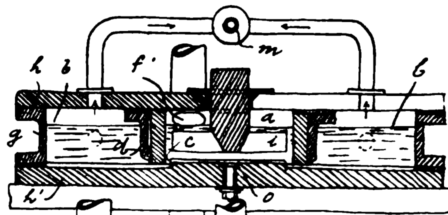
1) Engl. Pat. Nr. 9812 von 1902; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 970.

2) Am. Pat. Nr. 707804; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1237; Electroch. Ind. I, 66; Abbildung im Electr. World **1902**. I, 458.

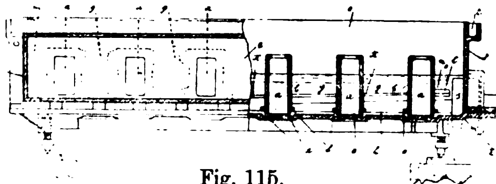
3) Electroch. Ind. I. 42, 78.

4) Engl. Pat. Nr. 10655 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 778.

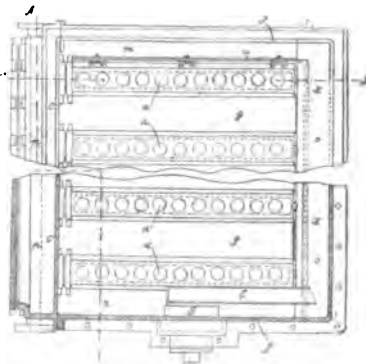
b — b. Auf dem Boden der drei Zellen liegt Quecksilber; durch eine automatische, durch den Druck des sich in *b* entwickelnden Wasserstoffes in Funktion gesetzte Vorrichtung wird das Hg aus *b — b* periodisch in *a* hinein- und wieder herausbefördert.

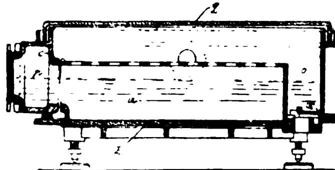

Fig. 114.

Boults Apparat[1] ist nach dem uns vorliegenden Patentauszug fast identisch mit demjenigen Rhodins.[2]


Fig. 115.

La Cour und Rink.[3] Die Fig. 115—117 (Längsschnitt, Ansicht von oben, Querschnitt) zeigen mehrere parallel geschaltete, in einer gemeinsamen Amalgamzersetzungszelle *g* angeordnete Elektrolyseurzellen *a*, durch deren gelochte Deckel die Anoden, runde Kohlenstäbe, gesteckt sind. Der ganze Boden ist, wie gewöhnlich, mit Quecksilber und zwar einer sehr dünnen Schicht bedeckt, welches somit auch die Elektrolyseurzellen unten verschließt. Wesentliche Abweichungen von den bekannten Konstruktionen sind nicht zu konstatieren.


Fig. 116.


Fig. 117.

Die Castner-Electrolytic-Alkali-Co. am Niagara[4], ursprünglich im Zusammenhang mit der Mathiesen-Alkali-Co., arbeitete zuerst (1895) in Saltville. Sie ist jetzt Vertreter

1) Engl. Pat. Nr. 15579 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1143.

2) Jahrb. **8**. 512.

3) Engl. Pat. Nr. 5718 von 1902; Franz. Pat. Nr. 319388; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 913, 1539.

4) Electroch. Ind. **1902**. 12.

der Englischen Castner-Kellner-Co. in Amerika. Sie arbeitet nach dem am. Patente von Castner (Nr. 528322 von 1894) und Mauran (Nr. 674927, 674930 bis 34), einem ihrer Direktoren. Die Castner-Zelle ist ein Schieferkasten, 4 Fuß breit, ebenso lang und 6 Zoll tief. Zwei vertikale, fast bis auf den Boden reichende Zwischenwände teilen die Zelle in drei Teile, jeder 15 Zoll breit und 4 Fuß lang. Der Boden ist mit Quecksilber bedeckt. 1 Zoll über dessen Oberfläche beginnen die runden Kohlenanoden, deren 12 Stück in jeder Außenzelle, je 1 Zoll dick und 15 Zoll lang vorhanden sind. Die Mittelzelle (Amalgamzersetzungszelle) umschließt die aus 20 Stahlblechen zusammengesetzte Kathode und wird mit reinem Wasser gefüllt. Sie ist nur lose mit einem Eisendeckel verschlossen, so daß der Wasserstoff in den Arbeitsraum entweichen kann. Einmal in der Minute wird der Zelle eine minimale oscillatorische Bewegung erteilt, die jedoch zur Bewegung des Quecksilberbodens hinreichend stark ist.

Von dem Strom der äußeren Elektrolyseurzellen gehen nur 90 % durch die Amalgamzersetzungszelle; dies erklärt sich so, daß der Wirkungsgrad in Ampèrestunden an der Quecksilberkathode 100 % nicht erreicht, während er an der Quecksilberanode mit 100 % erscheint. Die Differenz von 10 % muß[1] eingehalten werden. Die genaue Bemessung dieser Differenz ist ein Punkt der Fabrikation, welcher der genauesten Überwachung bedarf.

Die, die Elektrolyseure passierende Salzlösung enthält etwas Magnesiumsalze und Sulfate. Beim Austritt aus dem letzten Elektrolyseur ist sie mit Chlor „stark" gesättigt[2] und darf deshalb vor der Wiederverwendung (Sättigung mit Kochsalz) nur mit Tonpumpen befördert werden. Die Sulfate werden durch intermittierende Fällung jeweils eines Teiles der genannten Lösung mit Chlorbaryum entfernt. Die Natronlauge in der Mittelzelle wird abgezogen und durch Wasser ersetzt, sobald sie 54° Twaddell zeigt. Die Graphitanoden halten 1—2 Jahre. — Bei übermäßiger Stromzufuhr zur Mittelzelle wird das Quecksilber unter Oxydbildung schwarz. — Jede Zelle enthält nahezu 100 Pfund Quecksilber, dessen Preis sich somit höher stellt, als alle anderen Teile der Zelle zusammen.

Maurans Verbesserungen bestehen in folgendem: 1. Die Blechstreifenkathoden der Mittelzelle wurden durch Drahtgitter ersetzt. 2. Die Kohleanoden erhielten eine zu ihrer Befestigung im Deckel

1) Aus den von Haber entwickelten Gründen.

2) Es wird also offenbar bei relativ niedriger Temperatur gearbeitet (s. w. u.).

besser geeignete Form und wurden der Quecksilberfläche bis auf $^1/_2$ Zoll genähert; die Spannung ließ sich auf diese Art um 20% ermäßigen.

Jede Zelle arbeitet mit 630 Amp. bei 4,3 Volt. Da die Zersetzungsspannung 2,3 Volt beträgt, so dienen entsprechend nur 53% der Energie der Elektrolyse, 47% der Erwärmung; doch repräsentiert die letztere nur 1260 Watt, so daß die Zellen um wenige Grade über Zimmertemperatur bleiben. Bei sehr heißem Wetter steigt die Temperatur auf annähernd 40°; dabei nähert man sich der Grenze, bei der die gefährliche Chloratbildung beginnt, doch hat sich (bei Einhaltung der erwähnten Stromdichten) künstliche Kühlung als überflüssig erwiesen. Die Stromdichte beträgt 110 Amp./qfuß, an den Graphitanoden etwa 150 Amp. Die Stromausbeute (bezogen auf den Vorgang in den Elektrolyseurzellen) beträgt sehr angenähert 90%. — Es sind 510 Zellen vorhanden. — In 24 Stunden werden (in der alten Anlage) verarbeitet bezw. gewonnen in Pfund:

	Pro Zelle	Pro 510 Zellen	Pro Pferdekraft
Salz zersetzt	65,25	35,200	17,6
Natron erhalten . . .	44,62	24,100	12,0
Chlorkalk erhalten (36°)	111,54	60,200	30,1

Die jetzt mit 6000 PS arbeitende Gesamtanlage produziert täglich 36 t Natron und 90 t Chlorkalk. (Die 3000 PS Acker-Anlage erzeugt soviel wie eine 2000 PS Castner-Anlage; beide Gesellschaften zusammen erzeugen etwa die Hälfte des in Amerika fabrizierten Natrons.) Die Analysen des Castner-Natrons ergaben: 97—99% $NaOH$, 1—2% Na_2CO_3, 0,3—0,8% $NaCl$, 0,03—0,1% Na_2SO_4 und 0,05—0,01% Na_2SiO_3. Das Sulfat stammt aus dem Wasser, das Kochsalz aus undichten Stellen der Zellenwände[1], das Silikat aus den Schieferwänden.

Edser und Wildermanns Apparat[2] ist identisch mit dem im Jahrbuch[3] bereits besprochenen.[4] Nach dem Engl. Pat. Nr. 22902 von 1901[5] benutzen dieselben auf besondere Art erzeugte Differenzen in der Oberflächenspannung des Quecksilbers in der Elektrolyseur-

1) Und aus dem von Haber erwähnten Kriechen der Kochsalzlösung zwischen Quecksilber und Zwischenwand.

2) D. R. P. Nr. 130118; Chem. Centralbl. **1902**. I, 1136.

3) **7**. 364; Engl. Pat. Nr. 18958 von 1898.

4) Abbildungen und ausführliche Beschreibung in Wagners Jahresber. **1902**. I, 344; s. auch Electr. World **1902**. II, 579; Electroch. Ind. I, 98.

5) Identisch mit Am. Pat. Nr. 709071; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 125.

und Amalgamzersetzungszelle zur Aufrechterhaltung der Zirkulation desselben. Ein solches Phänomen rufen die Erfinder dadurch hervor, daß sie in den Elektrolyten der Amalgamzersetzungszelle eine Hilfselektrode einhängen und durch diese als eine und das Quecksilber als andere Elektrode intermittierend Strom senden. Dabei gerät das Quecksilber in pulsierende Bewegung.

Kynastons Amalgamzersetzungszelle ist nach dem am. Patent bereits in der Zeitschr. f. Elektroch. beschrieben worden.[1]

Mactears Apparat[2] ist identisch mit dem im Jahrb.[3] bereits beschriebenen.

Ebenso ist Gilmours jetzt auch in Amerika[4] patentierter Apparat bereits früher[5] besprochen worden.[6]

Reeds Patentbeschreibung[7] zeugt von gründlicher Kenntnis des Gegenstandes. Er erörtert die Gründe, welche dazu geführt haben,

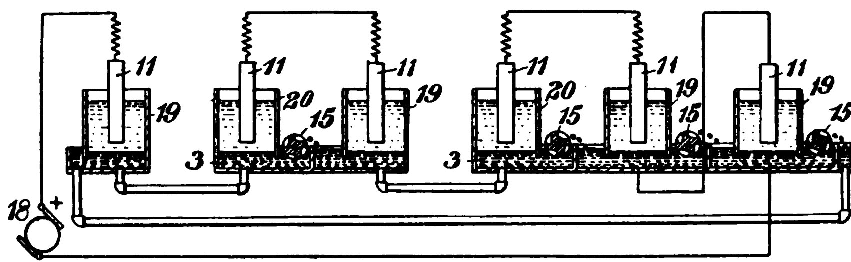


Fig. 118.

durch die Amalgamzersetzungszelle nicht denselben Strom wie durch die Elektrolyseurzelle gehen zu lassen[8], sondern einen Teil desselben durch einen Widerstand zu vernichten (s. auch oben in der Beschreibung der Castner-Kellner-Zelle). Reed hilft sich nun so, daß er mehr Elektrolyseurzellen als Amalgamzersetzungszellen in einen Stromkreis nimmt. Die Fig. 118 zeigt seine Anordnung schematisch. Mit *19* sind die vier Elektrolyseure, mit *20* die zwei Amalgamzer-

1) 7. 1036; D. R. P. Nr. 126317.

2) Am. Pat. Nr. 705264; Electr. World **1902**. II, 178

3) 8. 512.

4) Nr. 695302.

5) Jahrb. 8. 508.

6) Vgl. auch Electr. World **1902**. I, 514, woselbst außerdem der ebenfalls im Jahrb. 8. 499 bereits kurz besprochene Diaphragmenapparat von Chaplin und Halloran erörtert wird.

7) Am. Pat. Nr. 699414.

8) Haber, Grundriß 469.

setzer bezeichnet. Mühlradartige Vorrichtungen schöpfen das Hg in intermittierendem Strome (zur Vermeidung von Kurzschlüssen) vom Boden einer Zelle in die andere.

Auch der konstruktiven Tätigkeit Reeds muß Ref. als einer recht originellen gedenken. Bei der großen Zahl konfuser und überflüssiger Vorschläge, über die Ref. berichten muß, ohne an jedem eine Kritik ausüben zu können, gewährt es eine gewisse Genugtuung, auch einmal über eine Anordnung berichten zu können, die vielleicht für die praktische Ausführung etwas kompliziert ist, aber doch recht zum Nachdenken anregt. Die Fig. 119 aus seinem zweiten am. Patente[1] zeigt einen Querschnitt durch einen anderen Elektrolyseur. Der Boden ist mit kastenartigen Vertiefungen, die mit Hg gefüllt sind, versehen. Mit *6* sind die in porösen Kästen eingeschlossenen Anoden bezeichnet. An ihnen und zwischen ihnen vorbei werden mit Hg amalgamierte Metallplatten *12* durch die Hebe- und Senkvorrichtung *7—11* bewegt, die also bald in das Hg der Bodenkästen eintauchen, bald in den Elektrolyten emporgezogen werden. Sie bedecken sich dabei mit stets erneuten Hg-Mengen und geben das Amalgam stets an das unten befindliche Hg ab, von wo es durch die im vorigen Patente beschriebene Schöpfvorrichtung weiter befördert bezw. in Zirkulation versetzt wird.

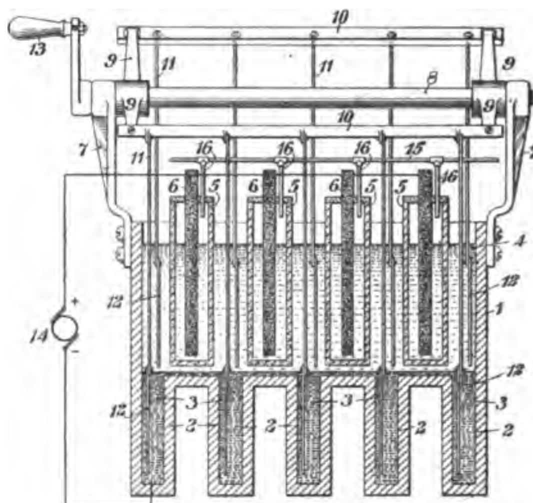


Fig. 119.

Der Apparat von Raschen und der United Alkali Co.[2] (s. die Fig. 120) hat rechts auf dem von Hg bedeckten Boden einen Überlauf, von wo das Hg in ein tiefer gelegenes Reservoir *B* überläuft, um von da weiter befördert zu werden. — Er ähnelt etwa dem bekannteren Apparate Solvays.

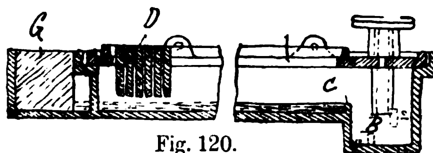


Fig. 120.

1) Nr. 699415.

2) Engl. Pat. Nr. 13662 von 1901.

Rhodin[1] (Fig. 121) versieht den Boden seines neuen Apparates am Rande mit einer Vertiefung, in welche der Rand einer Glocke, die am beweglichen Rohr *i* befestigt ist, eintaucht. Über und unter der Glocke befindet sich Hg, welches als Kathode dient. *ll* sind die Anoden zur Zersetzung der in dem Elektrolyseur befindlichen Kochsalzlösung. Die Zersetzung des Amalgams nimmt der Erfinder nun so vor, daß er aus *o* Wasserdurch *i* unter die Glocke drückt, während letztere etwas gehoben wird. Dabei wird es mit dem in Bewegung geratenden Hg durcheinander gerührt. Beim Senken der Glocke wird die Natronlauge nach *o* zurückgedrückt. — Das im letzten Jahrbuch beschriebene Rhodin-Verfahren benutzt in Soult St. Marie die Canadian Electroch. Co. in einer 600 HP Anlage.[2]

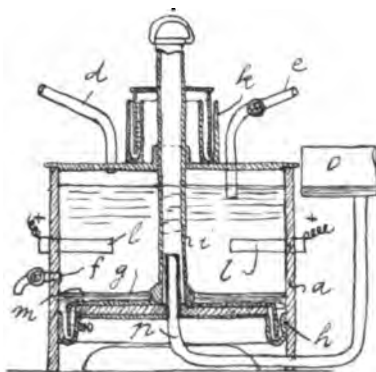
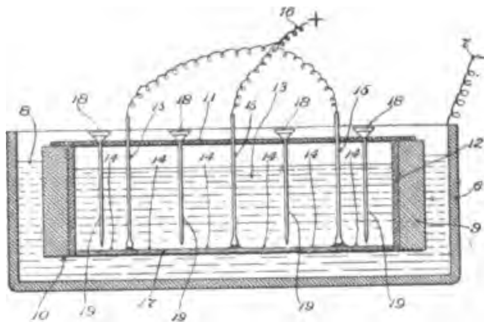


Fig. 121.

Eine interessante Neukonstruktion machte Le Sueur. Seine Zelle[3] ist eigentlich nur eine, wenn auch, so weit man sehen kann, sehr geistreiche Umkonstruktion der Kellner-Zelle. *6* (s. Figur 122) ist ein als Kathode dienender Eisenkasten. In diesem hängt ein Anodenkasten *9* mit den Anoden *15*, der unten durch ein mit Quecksilber imprägniertes Drahtnetz abgeschlossen ist. Das Quecksilber wird bei der Elektrolyse oben im Anodenkasten zur Kathode, unten im Kathodenkasten zur Anode und gibt also hier fortwährend Natrium an die Lauge in *6* ab; wenn es zu Verstopfungen des Drahtnetzes kommt, wobei das Quecksilber schwer beweglich wird, so kann man durch Trichter *18* neue Quecksilbermengen zufließen lassen, während das aus *17*


Fig. 122.

1) Engl. Pat. Nr. 14822 von 1901.

2) Electroch. Ind. I. 86; Electr. World **1902**. I, 876; II. 1612; Elektroch. Zeitschr. **9**. 13; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 449.

3) Am. Pat. Nr. 676531; Elect. World **1902**. I, 348, 689; Electroch. Ind. I, 80; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 353.

abtropfende leicht im Kathodenkasten gesammelt werden kann. — Das eine der Bedenken, die sich gegen eine solche Anordnung erheben lassen, spricht der Erfinder selbst aus. Er redet von Verunreinigungen, die das Drahtnetz verstopfen. In Wirklichkeit liegt die Sache so, daß die für die Leichtbeweglichkeit des Hg noch zulässige Natriummenge bei der äußerst geringen Hg-Menge leicht überschritten wird; dann muß ständig Hg aus *18* nachfließen, sonst sättigt sich das Natriumamalgam rasch so mit Natrium, daß es im Anodenraum zu einer gefährlichen Wasserstoffentwicklung kommt. Eine zweite Schwierigkeit liegt in der Wahl des geeigneten Metalles für das Drahtnetz; es soll sich mit Hg legieren. Die legierungsfähigen Metalle werden aber unter solchen Umständen sehr rasch brüchig und Eisen ist nicht verwendbar, da es sich zu schlecht legiert und dann leicht die Gefahr einer Zerstörung des Drahtsiebes auftritt. Drittens ist dann noch des von Haber[1] besprochenen Umstandes zu gedenken, der leicht zu einer Oxydation des Quecksilbers führen kann.

Truesdells[2] Apparat ist eine höchst ungeschickt konstruierte Hg-Zelle mit einem völlig unbrauchbaren Amalgamzersetzer. Der Erfinder verwechselt + und —; wir dürfen es deshalb unterlassen auf seine Konstruktion einzugehen.

Wilsons[3] Apparat besteht aus einer normalen Hg-Zelle in Verbindung mit einem Amalgamzersetzer, dessen Natronlauge durch eine mühlradartige Vorrichtung in Zirkulation gehalten wird. Ein Hinweis auf die Abbildung Fig. 123 wird genügen.

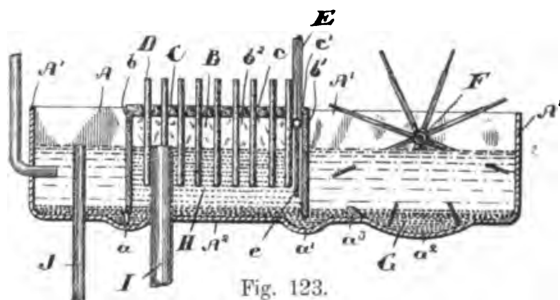


Fig. 123.

C. Diverse Verfahren.

Das Verfahren Ackers ist in der Zeitschr. f. Elektroch.[4] ausführlich beschrieben worden. Es wird demnach genügen, wenn wir

---

1) Grundriß 469.

2) Am. Pat. Nr. 712218; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 540; Electr. World **1902**. II, 750; Electroch. Ind. I, 132.

3) Am. Pat. Nr. 693678; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 476; Electr. World **1902**. I, 398.

4) **7**. 777, 1035.

auf die im Berichtsjahre hinzugekommenen, nichts wesentlich Neue enthaltenden Literaturstellen hinweisen.[1]

Aus der Beschreibung des Apparates zur Elektrolyse geschmolzener Salze von Roepper und Scholl[2] einen Auszug zu geben, ist uns bei seiner komplizierten Anordnung leider unmöglich. Ein etwaiger Interessent wird sich das umfangreiche Originalpatent verschaffen müssen. Der Apparat stellt eine Kombination eines Elektrolyseurs für geschmolzene Salze mit einem Reverberierofen dar.

Kershaw gab eine Beschreibung des Glockenverfahrens, die jedoch nach den früheren Publikationen des Referenten und Habers[3] nichts wesentlich Neues mehr bietet.[4]

Kurze Angaben über die Technik der Chloralkalielektrolyse s. Hardén[5] und Towsend.[6]

Cohu und Geisenberger erhielten das Franz. Pat. Nr. 316224 auf ihr im letzten Jahrbuch bereits beschriebene Verfahren. Über Vis' Methode der Salzsolereinigung, die ebenfalls bereits im letzten Jahrbuche erwähnt wurde, s. das Am. Pat. Nr. 698341.[7]

Apparate für die elektrochemische Technik.

Diaphragmen.

Diejenigen, welche sich mit der Fabrikation von Zementdiaphragmen befassen, werden aus Rolands Arbeit „über den Gips" interessante Hinweise herauslesen können.[8]

Bernfeld[9] erhitzt Asbestplatten, um sie gegen Einwirkung heißer Alkalien und anderer Flüssigkeiten widerstandsfähig zu machen,

---

1) Electr. World **1902**. I, 585; Electroch. Ind. I. 41, 54; Lond. Electric. **48**. 484; Elektroch. Zeitschr. 8, 245; Engen. and Min. Journ. **1902**. I, 658. Acker selbst berichtete Transact. am. electroch. soc. I, 165 über sein Verfahren. Der Artikel enthält instruktive Abbildungen.

2) Am. Pat. Nr. 699851; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 778; Electr. World **1902**. I, 910.

3) Jahrb. **8**. 516.

4) Lond. Electric. **48**. 618; Electr. World **1902**. I, 87, 449.

5) Elektrotechn. Anz. **19**. 1197, 1237.

6) Electr. World **1902**. I, 16.

7) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 706, 913, 914; Engl. Pat. Nr. 14812 von 1901; Am. Pat. Nr. 700860; ebenda 971; Am. Pat. Nr. 702264.

8) Chem. Ztg. **1902**. 805.

9) Engl. Pat. Nr. 16493 von 1901.

auf eine Temperatur unterhalb derjenigen, bei welcher Verglasung eintritt, z. B. durch Eintauchen in geschmolzenes Aluminium.

Buchner mengt vorher geschmolzene Tonerde (Korund aus Goldschmidts Thermit-Verfahren) mit einem Teil Kaolin und Wasser zu einer plastischen Masse, formt aus dieser die Diaphragmen und brennt sie dann.

Combes und Bigot[1] erhalten alkalibeständige Diaphragmen durch Erhitzen von Eisenoxyd mit geeigneten Substanzen, z. B. 7 % SiO_2, 25 % Al_2O_3, 68 % Fe_2O_3, auf eine Temperatur zwischen Rotglut und Verglasungspunkt der Masse. Diese Diaphragmen sollen gestatten, eine höhere Stromdichte anzuwenden und höhere Konzentrationen zu erhalten, als die bekannten.

Siemens und Halske[2] imprägnieren Asbest zum Zwecke der Darstellung von Diaphragmen mit Kieselsäure in der Weise, daß als Imprägnierungsmittel organische Siliciumverbindungen, wie Siliciumester zur Anwendung kommen, deren Siliciumgehalt durch Wasseraufnahme in SiO_2 übergeht. Im Zusatzpatent Nr. 132698 werden an Stelle der Ester oder deren Lösung ihre Erzeugungsgemische verwandt.

Elektroden.

Brochet und Barillet publizierten Untersuchungen über bipolare Elektroden bei löslichen Anoden.[3]

Förster[4] berichtete über künstlichen Graphit und Platiniridium als Anodenmaterialien. Er erwies, daß in alkalischen und neutralen Elektrolyten amorphe Kohle unter gleichen Bedingungen überaus viel stärker angegriffen wird, als Graphit; in 20 % Schwefelsäure war bei 18° der Angriff ungefähr der gleiche. Je reicher der Elektrolyt an OH-Ionen ist, um so mehr treten die Vorzüge des künstlichen Graphits hervor. Er muß also insbesondere für die Gewinnung von Hypochlorit, weniger für die Chloratdarstellung geeignet sein.[5] Verf. berichtete dann weiter über die von Heräus in den Handel gebrachte 10 % Ir enthaltende Platin-Fahnenelektrode von 0,0075 mm Dicke. Bei 1000 Amp./qm ergab sich nach 2500 Ampèrestunden keine Abnutzung. Auch Denso[6] stellte die große Widerstandsfähigkeit

1) D. R. P. Nr. 136273.
2) D. R. P. Nr. 128253; Engl. Pat. Nr. 13206 von 1901. Vgl. Jahrb. **8**. 654.
3) Chem. Ztg. **1902**. 1225.
4) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 143.
5) S. auch Harden, Elektrot. Anz. **1902**. 1237.
6) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 147.

derselben Elektroden bei der Elektrolyse von Chloralkalien fest. Es wurden Stromdichten bis 30 Amp./qdm angewandt. Ein anfänglich auftretender Gewichtsverlust, der mit Entfernung schadhafter Stellen im Platin erklärt wird, wiederholte sich nicht. 7,5 und 15 % Ir im Platin zeigten etwa die gleiche Widerstandsfähigkeit.

Bran[1] untersuchte die Widerstandsfähigkeit von Pt- und Pt-Ir-Anoden bei der Salzsäureelektrolyse. Haber und Grinberg hatten beobachtet, daß Pt beim Arbeiten mit kleinen Stromdichten angegriffen wird, nicht aber bei größeren (1—2 Amp./qcm). Bei $^1/_{85}$ Amp./qcm in HCl von 32 bis 5 % bestätigte Verf. die Resultate von Haber und Grinberg, die als Folge langsamerer Verarmung der Lösung in Anodennähe bei geringen Stromdichten aufgefaßt werden. Bei großen Stromdichten ergibt sich der Verlust der Elektroden als Summe anodischer Lösung und kathodischer Zerstäubung. Erstere nimmt mit wachsender Stromdichte ab, letztere zu. Am widerstandsfähigsten sind PtIr-Elektroden mit 25 % Ir.

Mc. Donald[2] nimmt als Anoden mit Quecksilber gefüllte, vertikal stehende Rohre aus Glas u. dergl., in welche unten, vom Quecksilber berührt, herabhängende Platinstreifen eingelassen sind. — Das Verfahren ist so alt, wie die Elektrochemie selbst.

Heräus' Platinelektrode[3] wurde bereits im Jahrbuch **8**. S. 656 beschrieben. Das Zusatzpatent[4] bezieht sich auf die ebenda beschriebene Verlötung der (wie im vorigen Patent beschrieben) in Glas eingeschmolzenen Platindrähte mit im Innern des Glasrohres befindlichen Kupferdrähten.

Nettl[5], Verfahren zur Herstellung einer röhrenförmigen Elektrodenschutzvorrichtung. Er versieht eine an beiden Seiten offene Glasröhre mit einem durchgehenden feinen Längsriß und spreizt dann die Röhre mit geeigneten Mitteln auseinander, so daß der Riß klafft. In diesen schiebt er dann die (Platinblech-)Elektrode mit ihrer Stromzuführung ein und entfernt die Spreizmittel, wobei die Ränder des Risses zusammenschnellen und die Elektrode fest zwischen sich einpressen. — Über Elektroden für Elektroanalyse s. Neumann.[6] — Historische Notizen über die Fabrikation von Kohleelektroden, s. Electr. World **1902**. II, 782.

1) Ebenda **8**. 197.
2) Am. Pat. Nr. 715684; Electroch. Ind. I. 190.
3) D. R. P. Nr. 132588.
4) Nr. 138537.
5) D. R. P. Nr. 125882.
6) Chem. Ztg. **1902**. 619.

Fitzgerald beschäftigte sich mit der Prüfung von Elektrodenkohlen.[1] Wichtig ist die Bestimmung der Dichte. Er unterscheidet wirkliche (w) und scheinbare (s) Dichte. Von beiden hängt die Porosität (P) ab. Er stellt die Gleichung auf: $P = \frac{w - s}{w}$. Alle Kohlenarten halten hartnäckig Luft zurück. Die Bestimmung von w wird dadurch erschwert. Er verwendet ein Volumeter von 100 ccm Inhalt, in 0,2 ccm geteilt, das in einem Wasserbad von konstanter Temperatur steht, mit Kerosin gefüllt, abgelesen, mit einem gewogenen Stück Elektrode beschickt, evakuiert und wieder abgelesen wird. Die Differenz ergibt w. s erhält man durch die Bestimmung der Volumerfüllung eines mit Schellack überzogenen Elektrodenstückes in Wasser. Verf. behandelt dann Berthelots Methode zur Bestimmung amorpher Kohle und Graphit und eine ebensolche qualitative Bestimmungsmethode nach Staudemeier.

Achesons[2] Verfahren zum Graphitieren von Elektroden ist vom Ref. nach dem D. R. P. Nr. 133592 in der Zeitschr. f. Elektroch. **9**. 262 genau beschrieben worden. Wir dürfen wohl auf dieses Referat verweisen. Im Am. Pat. Nr. 701986 beschrieb derselbe Elektroden für elektrische Öfen, bestehend aus, auf eine leitende Platte aufgeschraubten Graphitelektroden.

Collins[3] berichtete über Graphitelektroden für elektrometallurgische und elektrolytische Zwecke. Amorphe Kohle verbrennt bei 370, elektrisch dargestellter Graphit bei 660°. Erstere verdient also den Vorzug als Reduktionsmittel, letzterer als Elektrode. Die bequeme Bearbeitungsfähigkeit von Graphitelektroden ist aus Zeitschr. f. Elektroch. **9**. 263 zu ersehen.

Contardo[4], Elektrodenfassung. Eine stabförmige Kohlenelektrode ist von einem aus einzelnen Segmenten bestehenden Metallzylinder umgeben. Die Segmente werden durch Ringe mit Druckschrauben gegen die Elektrode gedrückt. Die Öffnung der Ofenwand, durch welche die Elektrode gesteckt ist, ist durch eine mit Wasserkühlung versehene Muffe, die das Elektrodenende umgibt, abgedichtet.

Fraissinets[5] Vorrichtung zum Einspannen von Elektroden in flaschenhalsähnliche Gefäßöffnungen ist dadurch gekennzeichnet, daß das mit einem elastischen Ringe umgebene Elektrodenende mittels

---

1) Transact. Amer. Electroch. Soc. II, 43; Electroch. Ind. I, 68.

2) Am. Pat. Nr. 702758; Electr. World **1902**. I, 1079, 1155; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 979. Vgl. auch Jahrb. **9**. 457.

3) Transact. am. Electroch. Soc. I, 53.

4) D. R. P. Nr. 124788; Elektrochem. Zeitschr. **9**. 91; daselbst Abbildung.

5) D. R. P. Nr. 128915.

eines Preßbügels der lose in den Ösen eines seinerseits in Einstülpungen des Flaschenhalses gelagerten, beweglichen Handbügels gelagert ist, beim Niederklappen dieses Handbügels fest in die Gefäßöffnung gepreßt wird.

Hall[1] packt, zwecks Darstellung von Elektrodenkohlen, Rohelektroden zwischen feuerfestem Material um einen elektrisch hoch erhitzten Kohlekern herum. (Vgl. oben Acheson und dessen altes Graphitverfahren.)

Marshalls[2] Neuerungen in der Fabrikation von Elektrodenkohlen bestehen darin, daß er alle Teile der Maschinen, welche im Laufe der Fabrikation mit dem Kohle-Teer-Gemisch in Berührung kommen, mit einer Kohlendecke überzieht, um auf solche Weise die (übrigens durchaus nicht gefährliche) Beimengung von Eisen aus jenen Maschinenteilen zu verhindern. So sollen sich besonders gute Kohlen erzeugen lassen. — Wer die Praxis dieser Fabrikation kennt, wird sehen, daß die Übertragung eines solchen Vorschlages in die Praxis unwahrscheinlich ist. Wie soll wohl z. B. eine solche Kohlendecke in der Kugelmühle oder auf der Innenwand einer, mit hunderttausenden von Kilo arbeitenden hydraulischen Presse halten?

Pohl vereinigt[3] die Fabrikation der Kohleelektroden mit der Kokerei(!). Er beschickt zu dem Zwecke die Kammern eines Otto-Hoffmann-Koksofens alternierend mit Rohelektroden und Kohle, oder legt erstere oben auf die Kohle.

Vogel fabriziert Elektroden für elektrische Öfen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Überzuge,[4] indem er Hüllen für diese aus Silicium- oder Borcarbid darstellt. Der Kern muß, der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten halber, locker in der Hülle stecken, sonst reißt die letztere. Man umgibt deshalb die Elektroden zunächst mit Papier und umpreßt sie dann mit dem mit einem Bindemittel angemachten Carbide. — Ein solches Verfahren verteuert den Preis der Elektroden selbstverständlich sehr erheblich.

Wechselstromelektrolyse.

Bezüglich zweier theoretischer Arbeiten von Richards[5] und Wilson[6] verweisen wir auf die Originale.

1) Am. Pat. Nr. 705076; Engl. Pat. Nr. 12681 von 1902; Electr World 1902. II, 178; Electroch. Ind. I, 30.

2) Am. Electr. Rev. 1902. I, 10.

3) Engl. Pat. Nr. 14165 von 1901; Journ. soc. chem. ind. 1902. 906

4) D. R. P. Nr. 137436.

5) Transact. Am. Electroch. Soc. I. 221.

6) Lond. Electric. 48. 1025.

Trotter[1] zeigte, daß in Gartenerde eingebettetes Bleirohr nach vierwöchentlicher Behandlung mit Wechselstrom von $J = 0{,}000694$ Amp./qcm noch deutliche Korrosion aufwies.

Eine größere Reihe von Versuchen über die elektrolytischen Wirkungen von Wechselstrom, insbesondere auch auf Metallelektroden, unternahm Szarvasy.[2]

Guidé[3] tränkt Holz mit Salzlösung (Natrium-Sulfate, -Silikat, -Phosphat, Ammoniumphosphat, Zink- oder Kupfersulfat) und bringt es dann zwischen zwei mit den Polen einer Wechselstromquelle verbundene Elektroden. Man kann Holz auf solche Weise trocknen, präservieren, härten und feuersicher machen.

Elektromagnetische Aufbereitung.

1. Festliegende Magnete — bewegtes Scheidegut. — Trotz der Wichtigkeit der Regelung der Geschwindigkeit der Beschickung elektromagnetischer Scheider, ganz besonders wenn es sich um schwachmagnetisches Material handelt (vgl. Langguth, Elektromagnetische Aufbereitung 1902, Knapp, Halle a. S.), werden auch für diese Zwecke Aufbereitungsapparate für freifallende Beschickungen noch immer konstruiert. Ein Apparat dieser Art von Wolf (D. R. P. Nr. 146092 vom 26. April 1902) besteht aus zwei mit den Magnetkernen in leitender Verbindung stehenden Polplatten an den Seiten der Fallbahn, wobei die eine zweckmäßig gegen die andere verschiebbare Platte zur anderen zweckmäßig unverschiebbaren Platte geneigt ist, während die Magnetkerne mit den zugehörigen Platten in gußeiserne, die leitende Verbindung zwischen Polplatte und Magnetkern herstellende Gestelle eingesetzt sind, von denen das eine behufs Einstellens des Polabstandes verschiebbar ist.

Das D. R. P. Nr. 130053 vom 17. August 1900 auf einen magnetischen Erzscheider von Edison umfaßt die Anordnung von Magnetpolen und einer Batterie damit ausgestatteter Elektromagnete für durch schiefe Ebenen den Elektromagneten zugeführtes Scheidegut. Die übereinander angeordneten Magnetpole sind keilförmig zugeschärft, so aber, daß die obere Polschneide über die untere hinausragt. Während nun das nicht magnetisierbare Material von der oberen Polschneide in vertikaler Richtung abfällt, wird das magnetisierbare

---

1) Ebenda **49**. 461.
2) Chem. Ztg. **1902**. 276, 559.
3) Franz. Pat. Nr. 317530; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1397.

nach der etwas zurücktretenden unteren Polschneide abgelenkt, um dann auch von dieser, sobald es aus dem Bereiche der größten Kraftlinienkonzentration ausgetreten ist, in einer anderen Vertikalebene abzufallen. Das von dem oberen Pole abgefallene Material wird nun in gleicher Weise nochmals einem zweiten, dritten und nötigenfalls noch mehreren folgenden Elektromagneten gleicher Konstruktion zugeführt. In der der Patentschrift beigegebenen Skizze ist eine Batterie von sechs übereinander liegenden Elektromagneten dargestellt. Gleichzeitig ist darin auch veranschaulicht, daß das von diesen sechs Elektromagneten angesammelte magnetische Material nun einer zweiten Batterie von vier übereinander angeordneten Elektromagneten zugeführt werden kann, in denen im Gegensatz zu der ersten Batterie das von den unteren Polschneiden des obersten Magneten abfallende Material dem zweiten, dritten und vierten Elektromagneten zur nochmaligen Nachscheidung zugeführt wird.

In einem Vortrag von Schnelle vor dem Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes (vgl. Verhandlungen desselben, 1902, 183) werden vorwiegend die von der Metallurgischen Gesellschaft zu Frankfurt ausgeführten Verbesserungen der Wetherill-Apparate behandelt. Wir waren auf die wesentlichsten Neuerungen dieser Art schon im vorigen Bande eingegangen. Es bleibt uns daher aus dem Vortrage hauptsächlich noch eine Mitteilung über einen Ringfeld-Scheider für freifallendes Scheidegut zu berichten. Derselbe ist nur für starkmagnetische Stoffe wie z. B. Magnetit brauchbar. Das Magnetsystem *M*, welches hier in Fig. 124 im Schnitt dargestellt ist, gehört zur Klasse der Topf- oder Glockenmagnete. Die ringförmige Drahtspule, welche zur Erregung des Magneten dient, ist ringsum von Eisen umschlossen. Am äußeren Umfange des Magnetsystems befindet sich bei 1 eine starke Verengung des Eisenquerschnittes, ein „Isthmus“, durch welchen die magnetischen Kraftlinien zum Austritt aus dem Eisen und Übertritt in den umgebenden Luftraum veranlaßt werden. Es entsteht also rings um das Magnetsystem eine breite Feldzone von allmählich nach oben und unten hin abnehmender Intensität, welcher das Material in folgender Weise zugeführt wird.

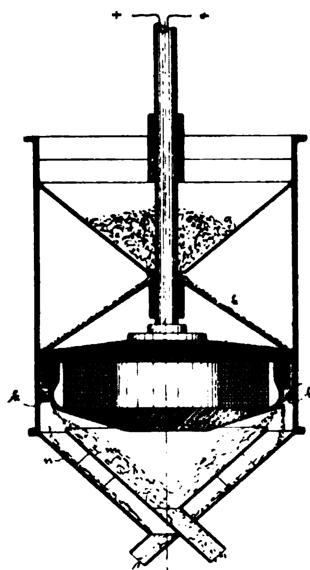


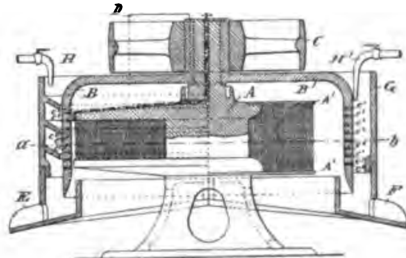
Fig. 124.

Aus dem Aufgabetrichter ausfließend, breitet sich dasselbe auf dem Verteilungskegel *h* gleichmäßig aus und rieselt von diesem auf den Zuweisering *k* herab. Von diesem herabgleitend tritt es in die magnetische Attraktionssphäre ein; die unmagnetischen Bestandteile fallen unbeeinflußt ab, während das magnetische Material dem Profil des Magneten folgend durch das Feld hindurch gleitet und dadurch in radialer Richtung (nach der Achse des Magnetsystems hin) abgelenkt wird.

Dieser Apparat arbeitet also ohne jegliche Bewegungsmechanismen.

Heberle (U.S. Pat. Nr. 709982 vom 30. Dez. 1902) vereinigt mit der elektromagnetischen Aufbereitung von Erzschlämmen die nasse Scheidung in Spitzlutten. Um ein System feststehender Elektromagnete dreht sich ein Transportband, an dessen innerhalb der ersten Spitzlutte abwärts laufendem Teile das magnetisierbare Material festgehalten wird, während das nicht magnetisierbare mit einem entsprechend bemessenen Wasserstrome ausgetragen wird. Ersteres wird nun am unteren Ende des Transportbandes in die zweite Spitzlutte übergeführt und von hier in bekannter Weise ebenfalls naß weiter aufbereitet und ausgetragen. Diese Apparate waren von der Firma Fried. Krupp A.-G., Grusonwerk in Düsseldorf ausgestellt und finden sich eingehend beschrieben in Danneel, Die Elektrochemie auf der Industrie- und Gewerbe-Ausstellung in Düsseldorf 1902 (Verlag: W. Knapp, Halle a. S.), S. 40/43.

Fig. 125.



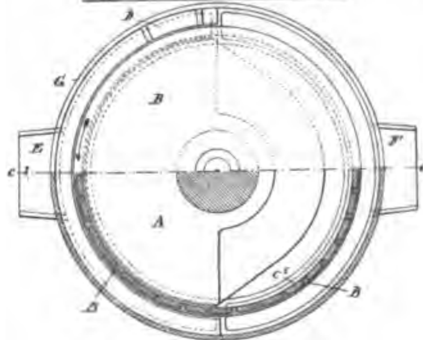


Fig. 126.

Ein neuer Gröndal-Scheider (U. S. Pat. Nr. 691262, inzwischen auch in Deutschland patentiert D.R.P. Nr. 140537), Fig. 125 u. 126, verarbeitet nasse Schlämme mit feststehenden nach einer Seite hin wirksamen Elektromagneten *A*, um welche sich eine Glocke *B* als Fördervorrichtung für das Scheidegut dreht. Der Kern des Magneten ist wie eine Zwirnrolle geformt, deren Endflanschen zur Hälfte weggeschnitten sind. Die Haube ist konzentrisch zu der Achse des Magnetkerns angeordnet, so daß nur

ein Teil der Haube in unmittelbare Nähe der Pole kommt. $A^1 A^1$ sind Messingplatten, um die Wicklung auf dieser Seite des Kerns festzuhalten. Die Haube besteht aus Messing oder irgend einem anderen magnetisch indifferenten Stoffe und ist mit einer großen Anzahl voneinander isolierter kleiner Lamellen $c^1 c^2 c^3$ usw. aus weichem Eisen versehen. Die Haube wird mittels einer aufgesetzten Riemscheibe C in Umdrehung versetzt. G ist ein rings um die Haube B herumgehendes Gehäuse. $H H^1$ sind mit Hähnen versehene Wasserröhren.

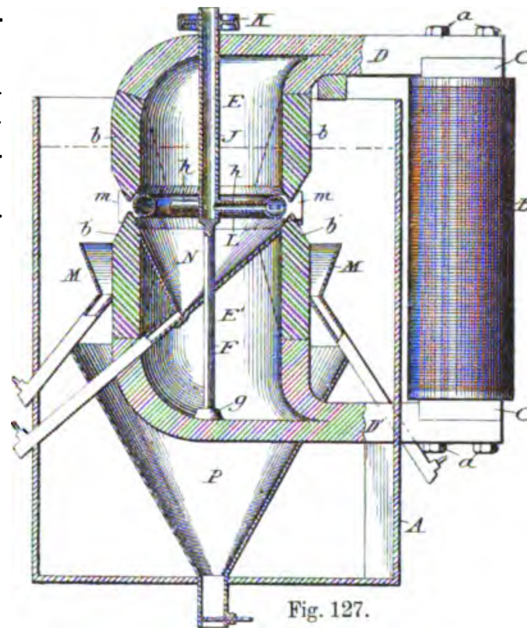
Das Wesentliche an der Erfindung besteht nun nicht nur in der Anordnung der Lamellen innerhalb der an sich bekannten unmagnetischen Haube, sondern auch darin, daß die Lamellen je nach ihrer Höhenlage mehr oder weniger tief in den Mantel der Haube eindringen. Die untersten derselben gehen ganz und gar durch die Haubenwand hindurch, während die übrigen nach oben zu mehr und mehr in ihrer Längsausdehnung abnehmen, so daß auch die Verteilung des Magnetismus auf der äußeren Seite der Haube verschieden ausfällt, und zwar ist die Haube oben schwächer, unten stärker magnetisch.

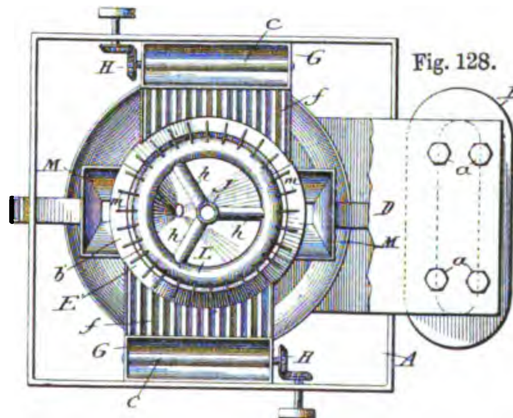
Die Wirkungsweise des Scheiders ist nun folgende: Durch die Rinne D wird das genügend fein vermahlene Scheidegut mit Wasser eingeführt; das Magnetische bleibt an der Außenseite der Haube haften, das Unmagnetische fließt durch die Rinne E ab. Durch Spülen mit Wasser werden die magnetischen Teilchen, welche an dem obern Teil der Haube haften geblieben sind, nach dem unteren, mehr magnetischen Teil der Haube gespült, und da hierbei infolge der verschiedenen Polarität der Lamellen auf ihrem oberen und unteren Teil immer ungleichmäßige Pole passiert werden, ist dem Unmagnetischen, welches zusammen mit dem Magnetischen mechanisch zurückgehalten wird, gute Gelegenheit gegeben, sich bei der Umwendung, welche das letztere während der Verrückung erfährt, zu entfernen.

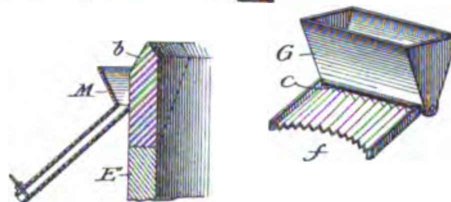
Durch die Drehung der Haube werden indessen die Lamellen von den Polen wieder entfernt, wobei sie ihren Magnetismus verlieren, so daß das Magnetische mit Leichtigkeit mittels Wasser aus dem Rohre H^1 durch die Rinne F weggespült werden kann.

Wetherill hat für nasse Scheidung von Erzschlämmen Apparate entworfen, welche die Einrichtung der Pole und die Verwendung hochkonzentrierter Magnetfelder seiner früheren Apparate für trockne Scheidung beibehalten haben. Dagegen kommen Transportbänder hier in Fortfall, da die Zuführung des Scheidegutes sowie die Austragung

der geschiedenen Bestandteile durch Wasserströme geschieht. Von den in den amerikanischen Patentschriften 708185/7 beschriebenen und dargestellten Ausführungsarten dieser Scheider genügt die Wiedergabe eines derselben (Fig. 127—130).


Fig. 127.


Fig. 128.


Fig. 129. Fig. 130.

Die Elektromagnete dieses Scheiders sind so angeordnet, daß ihre Pole *E* innerhalb eines Wasserbehälters liegen, während die Schenkel *D* nach einem außerhalb des Behälters liegenden Verbindungsstücke *C* geführt sind. Letzteres ist von der Wicklung *B* umgeben und mit den Schenkeln *D* durch kräftige Bolzen *a* verbunden. Die Pole selbst sind als Hohlzylinder ausgebildet, bestehen jedoch nicht ganz aus magnetisierbarem Material. Es sind an je zwei einander gegenüber liegenden Stellen keilförmige Ausschnitte *b* gemacht worden, welche zwar wieder ausgefüllt sind, so daß die regelmäßige Hohlzylinderform mit zugeschärften Rändern erhalten geblieben ist; das ausfüllende Material jedoch besteht aus Messing oder einer anderen nicht magnetisierbaren Substanz. Es ist klar, daß an diesen Stellen elektromagnetische Kraftlinien wenig oder gar nicht über-

gehen; dieselben konzentrieren sich vielmehr nach den Übergängen zwischen den Zylindersegmenten aus magnetisierbarem Material. An diesen Stellen wird das Scheidegut in der Form eines Schlammes durch den Beschickungstrichter *G* mit Regulierwalze *c* und Schlammgerinne *f* aufgegeben. Während so das Scheidegut den Hohlpolen von außen zufließt, wird durch eine drehbare Vorrichtung *FJK* eine Anzahl von Wasserstrahlen von innen nach außen gerichtet. Das Ringrohr *L* trägt außerdem eine Anzahl von Schabern *m*. Während sich nun die magnetisierbaren Bestandteile des Scheidegutes auf den eigentlichen Polen der Hohlzylinder *E* absetzen, werden die ersteren durch die Schaber *m* nach den nichtmagnetischen Segmenten *b* hinübergeschoben, von wo aus sie dann natürlich abfallen. Um sie auszutragen, sind an diesen Stellen Trichter *M* an der Außenseite der Zylinder *E* vorgesehen. Da ein Teil des magnetisierbaren Materials innen an den unteren Polen hinunterkriecht, so ist an diesen noch ein zweiter Austragtrichter *N* vorgesehen. Für das nichtmagnetisierbare Material, welches durch die Wasserstrahlen in den Behälter *A* übergeführt wird, ist der Austragtrichter *P* vorgesehen.

2. Drehbare Elektromagnete. — In Feinkornsetzmaschinen wird bekanntlich in der Regel eine Anzahl Setzmaschinen in der Weise zu einer Gruppe vereinigt, daß das Scheidegut die durch Stege voneinander getrennten Siebkammern der einzelnen Maschinen der Reihe nach durchfließt. Enthält solcher Schlamm magnetisierbares Material, so ordnet die Maschinenbau-Anstalt Humbold-Kalk zum Ausbringen des letztern oberhalb der Stege drehbare Walzen-Elektromagnete an. In einer Ausführungsform ist auch ein festliegender Magnet gewählt. D. R. P. Nr. 130780 vom 3. Mai 1901.

3. Elektrostatische Scheidung. — Wesentlich abweichend von allen bisher gebauten elektromagnetischen Scheideapparaten ist ein in neuerer Zeit von mehreren Konstrukturen ausgebildetes System der sogenannten elektrostatischen Scheidung.

Elektrisch leitfähige Stoffe werden sich beim Durchgange durch ein elektrisches Feld augenblicklich laden. Diese Ladung kann durch Kontakt oder durch Induktion geschehen. Daß ein so geladener Körper von einer leitenden Fläche gleicher Polarität abgestoßen wird, ist bekannt, ebenso, daß das Elektrisieren und Umpolarisieren elektrisch nicht leitender Stoffe längere Zeit in Anspruch nimmt. Auf diesen Tatsachen fußend haben Blake, Morscher und Swars Aufbereitungsapparate konstruiert, deren Einrichtung und Arbeits-

weise in den Figuren 131 u. 132 schematisch dargestellt ist. Die letztere besteht hauptsächlich darin, das Scheidegut während des Falles mit einem geladenen Leiter von einem von dem des Gemenges verschiedenen Potential in Berührung zu bringen, so daß die leitenden Teile des Gemenges das Potential des geladenen Leiters schnell annehmen und von diesem abgestoßen werden, während die nichtleitenden Teilchen das Potential des geladenen Leiters langsamer annehmen und daher länger unter der anziehenden Wirkung des Leiters zurückgehalten werden.

In Fig. 131 ist A eine schräg unter dem Aufgabetrichter J angeordnete Zuführungsfläche, welche das fein gemahlene und innigst

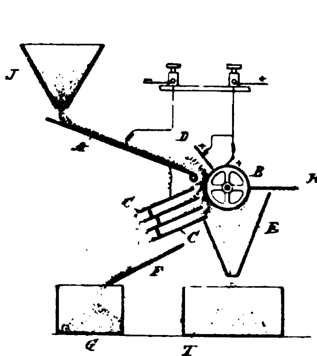


Fig. 131.

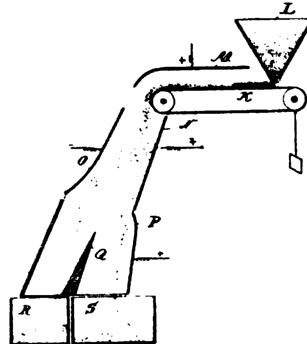


Fig. 132.

gemischte Gemenge der Leiter und Nichtleiter der Abstoßvorrichtung zuführt.

Die Fläche A ist hier mit einer Elektrizitätsquelle von negativem Potential direkt verbunden.

Das Gemenge wird demnach im vorliegenden Falle mit negativer Elektrizität beladen.

B ist ein Rad aus leitendem Stoff, das so angeordnet ist, daß das Gemenge von der Fläche A aus durch seine Schwere gegen die Peripherie des Rades auffällt.

Das Rad steht mit einer positiven Elektrizitätsquelle in Verbindung, ist also umgekehrt geladen wie das Gemenge. Deshalb geben die leitenden Teilchen des Gemenges hier ihre negative Ladung ab und werden positiv geladen, wodurch sie vom Rad abgestoßen werden, während die Nichtleiter an der Peripherie des Rades anhaften und durch dessen Drehung zu einem Trichter E mitgenommen werden, durch welchen sie in einen Aufnahmebehälter T fallen.

Solche Teilchen, die am Rad fester anhaften, werden von einem Abstreicher *H* entfernt.

Die vom Rad *B* abgestoßenen leitenden Teilchen fallen auf eine schräge Fläche *F* und von da in einen Behälter *G*.

Um die Scheidung der Leiter und Nichtleiter zu vervollständigen, ist es zweckmäßig, eine Anzahl schräger Platten *C* an der Stelle des Rades, wo die Teilchen abgestoßen werden, anzubringen. Diese Platten sind ebenfalls negativ elektrisch geladen. Dadurch werden aber die vom Rade *B* abgestoßenen positiven Teilchen noch angezogen, so daß die Wirkung verstärkt wird.

Die Zwischenräume zwischen den Platten *C* sind nach beiden Seiten offen, so daß die Teilchen, die am einen Ende hereingezogen werden, am anderen auf die Fläche *F* und von da nach dem Behälter *G* fallen können.

Ferner kann auch mit Vorteil eine Platte *D* oberhalb des untern Endes der Fläche *A* angebracht werden, die mit positiver Elektrizität geladen wird.

Durch die Wirkung der Platte *D* werden die Teilchen gehoben, doch darf die Ladung von *D* nicht so stark sein, daß die Teilchen von der Platte festgehalten werden.

Die Teilchen werden daher dem Rade *B* in besser zerstreutem Zustande und schneller zugeführt, was ebenfalls die Wirkung erhöht.

In Fig. 132 ist *K* die Zuführungsfläche, hier ein endloses Band, für das Gemenge, das aus einem Trichter *L* kommt.

Die Zuführungsfläche ist hier mit der Erde leitend verbunden, daher neutral.

Über derselben ist eine Platte *M* angeordnet, die z. B. mit positivem Potential geladen ist.

Die Entfernung der Platte *M* von der Fläche *K* muß so bemessen sein, daß das Gemenge nicht durch elektrische Anziehung gehoben werden kann.

Das von *K* beförderte Gemenge wird durch Induktion entgegengesetzt, also minus, elektrisch.

Von *K* aus gelangt das Gemenge zu einer schrägen Platte *N*, welche mit positivem Potential beladen ist. Die Ladung der Platte *N* erfolgt entweder durch direkte Verbindung mit einer Elektrizitätsquelle oder dadurch, daß man ihr gegenüber eine entgegengesetzt, also minus, geladene Platte *O* anbringt, wobei die Ladung dann durch Induktion erfolgt.

P ist eine unterhalb der Platte *N* angeordnete Platte, die ebenfalls positiv geladen ist.

Q ist eine Scheidewand zur Trennung der leitenden und nichtleitenden Teilchen, welche in die Sammelräume *R* und *S* gelangen.

Das Gemenge wird unter der positiven Platte *M* durch Induktion negativ elektrisch; kommt es nun zur positiven Platte *N*, so geben die leitenden Teilchen ihre negative Ladung ab und laden sich positiv wie die Platte *N*.

Hierdurch werden sie von letzterer abgestoßen. Die negative Platte *O* verstärkt die Wirkung, indem sie die Teilchen anzieht.

Die Nichtleiter geben wieder ihre Ladung viel langsamer ab und nehmen die neue nur ebenso auf, weshalb sie bereits unten angelangt sind, ehe die Wirkung sich äußern kann.

Die Platte *P* dient zur weiteren Führung der nichtleitenden Teilchen.

Die Scheidewand *Q* ist so angeordnet, daß die Nichtleiter innerhalb und die Leiter außerhalb derselben niederfallen.

D. R. P. Nr. 140538 vom 8. Jan. 1901 und U. S. P. Nr. 701417 vom 3. Juni 1902.

4. Verschiedene Ausrüstungsteile für Elektromagnete. — Um in dem Scheidegute, welches einem Trommelmagneten durch ein um diesen und eine zweite nicht magnetische Trommel laufendes Förderband in schwach abfallender Richtung zugeführt wird, Erschütterungen und dadurch ungleichmäßige Schichtungen der Bestandteile zu verhindern, soll dieses Scheidegut nach einem Patente von Edison (D. R. P. Nr. 138746 vom 17. Aug. 1900) mit einer der Umlaufsgeschwindigkeit des Transportbandes annähernd gleichen Geschwindigkeit aufgebracht werden.

Ein deutsches Patent (Nr. 129852 vom 12. August 1900) T. A. Edisons liefert einen beachtenswerten Beleg dafür, daß der Charakter „Erfindung“ recht alltäglichen Sachen verliehen werden kann. Um bei walzenförmigen ⊢⊣ Elektromagneten zu verhindern, daß Scheidegut über die Ränder der die Walzen umlaufenden Transportbänder hinweggleitet, müssen letztere entsprechend verbreitert werden. Dazu wird aber erforderlich, daß die Walzen ebenfalls verbreitert werden, und dazu nur ist die Erfindung gemacht worden, an beide Endflächen der Walzen ┌-Ringe gleichen Durchmessers mit den Walzen, aber aus nichtmagnetischem Material anzusetzen.

Zur Verhinderung der Streuung der magnetischen Kraftlinien zwischen den Polen elektromagnetischer Erzscheider ordnet Salwén (D. R. P. Nr. 137095 vom 19. Dez. 1901) zwischen den Polen Wände aus nichtmagnetischem Material an, zwischen denen das Scheidegut

hindurch bewegt wird. Zwischen diese Wände und die Magnetpole führt er Fäden oder auch lose Teilchen (z. B. Eisenfeilspäne) eines magnetischen Stoffes ein. Dieselben überbrücken die Zwischenräume zwischen den Magnetpolen und den nichtmagnetischen Platten und sorgen so für die Bildung eines konzentrierten magnetischen Feldes.

Als Aufgebevorrichtung für elektromagnetische Scheider hat Geist (D. R. P. Nr. 146406 vom 9. Dez. 1902) die Kombination eines Beschickungstrichters mit einem sich hin und her bewegenden Walzenverschluß patentiert erhalten. Während die Walze bei der Bewegung nach der einen Richtung die Beschickung mitnimmt, staut sie einen Teil derselben bei dem Rückwärtsgange und lockert so den Trichterinhalt.

Patentliste.

Deutschland.

Gesellschaft zur Einführung und Verwertung des Mechernicher Magnetischen Aufbereitungsverfahrens m. b. H., Verfahren der elektromagnetischen Aufbereitung zur gleichzeitigen Trennung mehrerer Stoffe von verschiedener magnetischer Erregbarkeit; Zus. z. Pat. Nr. 127791, 129240 vom 2. Febr. 1900.

Edison, Magnetischer Erzscheider mit ringförmigen, einander zugekehrten Magnetpolen. Nr. 129852 vom 17. Aug. 1900.

Edison, Magnetischer Erzscheider. Nr. 130053 vom 17. Aug. 1900.

Q. Payne, Elektromagnetischer Erzscheider. Nr. 130684 vom 9. Jan. 1900.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Siebsetzmaschine mit magnetischer Scheidevorrichtung. Nr. 130780 vom 3. Mai 1901.

Salwén, Verfahren zur Verhinderung der Zerstreuung und Abschwächung der Kraftlinien bei magnetischen Erzscheidern mit längs den unmagnetischen Wänden des Scheideraumes bewegten Magneten. Nr. 137095 vom 19. Dez. 1901.

Edison, Verfahren der Zuführung des Aufbereitungsgutes bei magnetischen Erzscheidern. Nr. 138746 vom 17. Aug. 1900.

England.

King, Erzscheider. Nr. 5209, 1902.

Leuschner, Scheideverfahren. Nr. 17380, 1902.

Salwén, Erzscheider. Nr. 23823, 1901.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Schiechel, Erzscheider. Nr. 691007 vom 14. Jan. 1902.

Gröndal, Erzscheider. Nr. 691262 vom 14. Januar 1902.

McPhee, Erzscheider. Nr. 698311 vom 22. April 1902.

Winder, Erzscheider. Nr. 703329 vom 24. Juni 1902.

Heberle, Scheider für magnetisierbares Material. Nr. 709982 vom 30. Sept. 1902.

Dings, Erzscheider. Nr. 707088 vom 19. Aug. 1902.

Wetherill, Erzscheider. Nr. 708185, 708186, 708187 vom 2. Sept. 1902.

Scholl, Erzscheider. Nr. 715160 vom 2. Dez. 1902.

Elektrothermische Vorrichtungen und Verfahren.

Besonders hervorragende Neuerungen auf dem Gebiete der elektrischen Erhitzungstechnik und speziell in der Konstruktion elektrischer Öfen sind während des Jahres 1902 so gut wie gar nicht zu verzeichnen, abgesehen von einer Anzahl von Patenten auf elektrische Öfen und elektrische Schmelzverfahren, über welche wir schon auf Grund früherer Mitteilungen in Band VIII berichtet haben. Vgl. besonders die Schmelzverfahren und Öfen von Héroult und Kjellin, Band VIII, Seite 643 und 647. Immerhin dürfen wir nicht versäumen, auf einige der seitdem gemachten Verbesserungsvorschläge näher einzugehen. ·

Eine Mitteilung von Hutton und Petavel an die Institution of Electrical Engineers enthält Beschreibungen und Einrichtungen recht zweckmäßiger Versuchsöfen, von denen einige schon durch frühere Veröffentlichungen bekannt sind. Unter diesen Öfen fällt besonders eine für Erhitzungsversuche unter hohem Druck bestimmte Konstruktion auf, von welcher allerdings nur eine Ansicht gegeben ist. Der Druckapparat besteht aus einem mit Wassermantel versehenen Stahlzylinder, welcher bei 200 Atmosphären innerem Druck betrieben werden kann. Der Zylinder ist horizontal gelagert, enthält in den abnehmbaren Böden Kontakte für etwa einzusetzende Elektroden oder Widerstände, so daß sowohl Lichtbogen- wie Widerstandserhitzungsversuche mit diesem Apparate ausgeführt werden können.

In einem Vortrage vor der Hauptversammlung der amerikanischen elektrochemischen Gesellschaft im Herbst 1902 zu Niagara Falls besprach Richards den Wirkungsgrad elektrischer Öfen vorwiegend an der Hand von Achesons Karborundum- und Graphitöfen. Die Mitteilung enthält verschiedene recht beachtenswerte Angaben, welche wir an dieser Stelle, da sie keine wesentliche Kürzung gestatten, leider nicht wiedergeben können. Es sei daher auf den Abdruck des Vortrages in den Transactions of the American Electrochemical Society 1902, 2. 51 verwiesen.

Für das interessante Erhitzungsverfahren von Kjellin, vgl dieses Jahrbuch 1901, VIII, 647, haben Keller, Leleux & Cie. einen von der ursprünglichen Kjellin-Konstruktion etwas abweichenden Ofen konstruiert, obwohl sie die Art der Strominduktion und der Erhitzung des Schmelzgutes nach dem Kjellinschen Prinzip beibehalten haben. Sie legen in den ringförmigen Schmelzherd eine Anzahl dünner Scheidewände aus elektrisch nicht leitender Masse ein, um die Bildung eines ringförmig die ganze stromleitende Beschickung durchlaufenden Induktionsstromes zu verhindern. Sie wollen hier-

durch Störungen vermeiden, welche durch den Wechsel der Widerstandskoeffizienten der Bestandteile des Schmelzgutes mit den Temperaturänderungen entstehen.

Eine recht zweckmäßige Anschlußvorrichtung für Röhren-Widerstandsöfen, gleichzeitig als Halter für den eigentlichen Ofen dienend, ist von Potter (U. S. P. Nr. 715509 vom 9. Dez. 1902) entworfen worden. An ein Kohlenrohr 1 (Fig. 133) legen sich zunächst Kohlenblöcke 2, welche in metallenen Konusverschraubungen 3, 4, 5 eingeklemmt und mittels der letzteren an den hier scheibenförmig ausgebildeten Anschlußplatten 6 befestigt sind. Dieser Ofen ist nun in eine Hülse 7, 8 eingesetzt, durch welche man kühlen kann oder durch welche ein vorzeitiges Verbrennen des Kohlenrohrs verhindert werden kann. Selbstverständlich ist der Teil 7 der Hülse von den Anschlußplatten durch Isolation 9 geschützt.

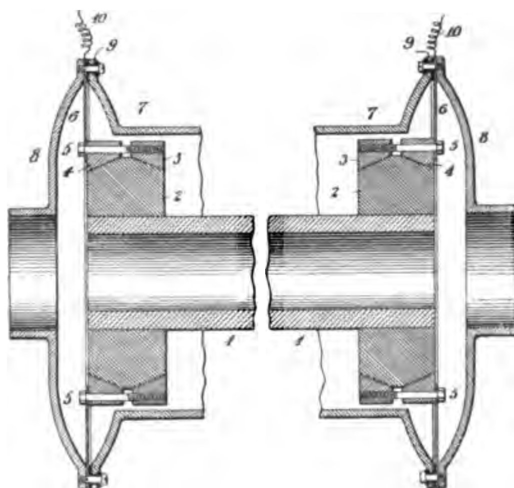


Fig. 133.

Einrichtungen zum Schutze von Kohleelektroden, welche in elektrische Schmelztiegel eingehängt werden, hat de Chalmot in seiner amerikanischen Patentschrift Nr. 699654 vom 13. Mai 1902 in Vorschlag gebracht. Die Schutzvorrichtungen bestehen in verschiedenen Ausführungsformen hohler, besonders für Wasserkühlung eingerichteter Metalldeckel, welche je nach der Größe und der Form der Schmelztiegel in einer größeren oder kleineren Zahl leicht zusammenlegbarer und auseinandernehmbarer Abteilungen bestehen. Einige dieser Anordnungen, welche wir in Fig. 134—137 wiedergegeben haben, mögen die von de Chalmot gewählte Bauart zur Anschauung bringen. Einer Erläuterung bedürfen die beigegebenen Figuren wohl kaum.

Es ist ja klar, daß bei elektrischen Schmelzprozessen durch Vorrichtungen dieser Art wenigstens zu Beginn des Betriebes beträchtliche Wärmemengen entführt werden. Doch wird man, wo dies den Schmelzprozeß zu beeinträchtigen geeignet ist, die Deckel ja leicht so ausführen können, daß sie auf der Unterseite noch eine

durch die Kühlwirkung sich erhaltende Wärmeschutzmasse tragen können, welche in vielen Fällen aus Bestandteilen der Beschickung gewählt werden kann. In anderen Fällen wird auch durch Kondensation aus der Schmelze verdampfender Bestandteile eine derartige Wärmeschutzmasse selbsttätig gebildet werden.

So zweckmäßig die von de Chalmot gewählte Form der Deckel erscheint, so darf doch nicht übersehen werden, daß gekühlte Deckel

Fig. 134.

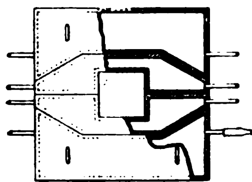
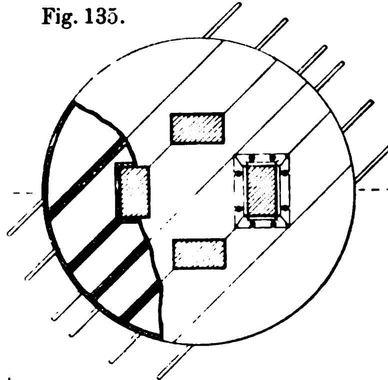


Fig. 135.



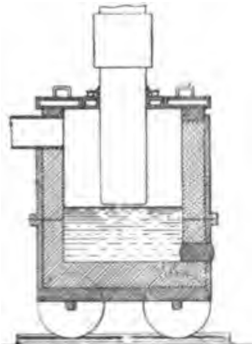


Fig. 136.

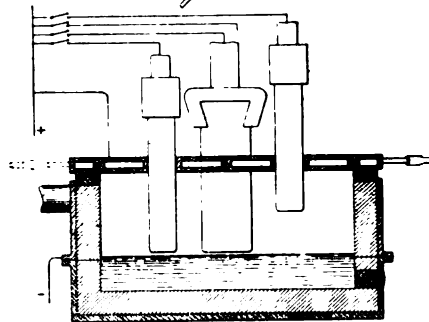


Fig. 137.

für elektrische Öfen bereits von Urbanitzki, vgl. dieses Jahrb. 2. 95 (1895) in Vorschlag gebracht worden sind.

Wenn auch in verschiedenen technischen Zeitschriften über Verfahren berichtet wird, welche mit Öfen von Conley (U. S. Pat. Nr. 697810 vom 15. April 1902), Contardo (U. S. Pat. Nr. 705651 vom 29. Juli 1902), Ruthenberg (D. R. P. Nr. 138659 vom 20. Juli 1901), arbeiten, so ist es doch jedem, der in dem Betriebe elektrischer Öfen einige Erfahrung hat, klar, daß diese Öfen wesentlich anders gebaut sein müssen, als diejenigen, welche in den obigen Patentschriften und anderen Veröffentlichungen beschrieben sind.

Patentliste.

Deutschland.

Leask u. Bellis, Elektrischer Heizkörper, welcher in die zu erhitzende Flüssigkeit eingetaucht wird. Nr. 128857 vom 23. Dez. 1900.

A. Keller, Elektrischer Ofen mit beweglichen und hintereinander geschalteten Elektroden. Nr. 129282 vom 16. Dez. 1899.

J. Pradon, Elektrischer Ofen mit metallischem Ofenmantel. Nr. 129779 vom 2. März 1900.

Société Schneider & Co., Elektrischer Ofen, bei welchem das in einem ringförmigen Tiegel befindliche Schmelzgut von dasselbe durchfließenden Induktionsströmen erhitzt wird. Nr. 130599 vom 10. April 1901.

J. Girlot, Verfahren und Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade. Nr. 130947 vom 14. Oktober 1900.

J. Girlot, Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade; Zus. z. Pat. Nr. 130947, 133570 vom 9. Juli 1901.

International Acheson Graphite Co., Verfahren zum Graphitisieren von Kohlenelektroden. Nr. 133592 vom 29. Nov. 1900.

R. Winter u. V. Pappenheim, Elektrischer Schmelzofen für hohe Temperaturen, namentlich für zahnärztliche Zwecke. Nr. 133906 vom 30. Juni 1901.

The Union Carbide Company, Elektrischer Ofen mit drehbarer Ofensohle. Nr. 134028 vom 9. August 1900.

Hugo Bremer, Verfahren zum Löten und Schweißen von Metallen mittels elektrischen Lichtbogens. Nr. 134706 vom 28. Juli 1900.

A. Vogt, Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizkörper. Nr. 135361 vom 10. November 1899.

J. Girlot, Verfahren und Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade; Zus. z. Pat. Nr. 130947, 137077 vom 9. Juli 1901.

O. Vogel, Elektrode für elektrische Öfen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Überzuge. Nr. 137436 vom 24. Juli 1901.

M. Ruthenburg, Elektrischer Ofen zum Zusammenbacken von feinen Erzen und Zuschlägen mit ununterbrochener Beschickung. Nr. 138659 vom 20. Juli 1901.

Société Anonyme des Anciens Etablissements Parvillee Frères & Co., Heizwiderstand in Form einer Spirale aus Metalldraht oder Metallband. Nr. 138889 vom 4. Nov. 1899.

Chemisch-elektrische Fabrik Prometheus, G. m. b. H., Ringartiger elektrischer Heizkörper mit auf Glimmerplatten aufgebrachter Metallschicht als Widerstand. Nr. 139044 vom 7. Sept. 1901.

England.

Contardo, Ofen. Nr. 4576, 1901.

Taylor, Ofen. Nr. 25182, 1901.

Keller, Ofen. Nr. 24234, 1901.

Grobet, Ofen. Nr. 9350, 1901.

Soc. Electro-Metallurgique Française, Ofen. Nr. 14643, 1901.

Quain, Erhitzer. Nr. 7524, 1901.

Stassano, Ofen und Schmelzverfahren. Nr. 8288, 1902.

Taylor, Ofen. Nr. 16556, 1902.

Wisdom, Erhitzer. Nr. 17548, 1902.

Syndicat de l'Acier Gerard, Ofen. Nr. 26470, 1901.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Bachmann u. Vogt, Erhitzer. Nr. 692413 vom 4. Februar 1902.

Conley, Ofen. Nr. 697810 vom 15. April 1902.

de Chalmot, Ofen. Nr. 699654 vom 13. Mai 1902.
Parks, Ofen. Nr. 700808 vom 27. Mai 1902.
Morani, Ofen. Nr. 701218 vom 27. Mai 1902.
Burt, Erhitzer. Nr. 699651 vom 13. Mai 1902.
Hinman, Erhitzer. Nr. 700494 vom 20. Mai 1902.
Parker, Ofen. Nr. 706099 vom 5. August 1902.
Taylor, Ofen. Nr. 706128 vom 8. August 1902.
Heroult, Ofen. Nr. 707776 vom 26. Aug. 1902.
Shade, Ofen. Nr. 713923 vom 18. Nov. 1902.
Potter, Ofen. Nr. 715505, 715506, 715508 vom 9. Dez. 1902.
Jenkins, Erhitzer. Nr. 716048 vom 16. Dez. 1902.

Galvanotechnik und verwandte Gebiete.

A. Literatur.

Minet gab seine „Galvanoplastic et Galvanostegie" neu heraus.[1] Stockmeyer lieferte eine Übersicht über eine größere Zahl der im Berichtsjahre erschienenen Arbeiten und Vorschläge auf demselben Gebiete.[2] Watt gab sein Werk „Electroplating et Electrorefining" neu heraus.[3]

B. Oberflächenbehandlung.

1. Metallfärbung. Über das Buntfärben von Kupferniederschlägen s.[4] Hausermann[5], Verfahren zur Dekoration von Metallen. Er überzieht Metalle mit Chromgelatine, exponiert unter einem Negativ, entwickelt, erhitzt, ätzt, wäscht, verkupfert und versilbert die frei gelegten Stellen und entfernt dann die noch vorhandene Gelatinereserve. Lewis[6] studierte die durch anodische Behandlung von Cu-Mn-Legierungen in verdünnter H_2SO_4 entstehenden Ätzfiguren. Loppé[7] „Über das Beizen der Metalle" beschrieb das längst bekannte Verfahren der Vereinigten Elektr. A.-G. in Wien.[8] Über Mattheys Metallfärbung durch Elektrolyse s. das kurze Referat.[9] Sinclair, Erzeugung irisierender Oberflächen auf Kupfer, Bronze usw.[10]

1) Paris, bei Gauthier-Villars.
2) Chem. Ztg. **1902**. 523; ebenso Borns in der „Chem. Industrie".
3) Vgl. Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1251.
4) Elektroch. Zeitschr. **9**. 181.
5) Am. Pat. Nr. 712789; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1541.
6) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 842.
7) Elektroch. Zeitschr. **9**. 109; aus L'Electrochimie VII, 1902.
8) Vgl. Jahrb. **8**. 569.
9) Chem. Ztg. Rep. **1902**. 16; aus l'Ind. électr.-chim. **1901**. 76.
10) Vgl. Jahrb. **8**. 573; Am. Pat. Nr. 705456, identisch mit engl. Pat. Nr. 10977 von 1900; Journ. soc. chem. ind. **1901**. 727 und Electr. World **1902**. II, 178.

2. Entzinnung von Weißblechabfällen und Verzinnung. Über Bergmanns Methode s.[1] Über Bergsoes bereits im letzten Jahrbuch erwähntes Verfahren s.[2] Brown und Neil[3] behandeln die Abfälle mit saurer $FeCl_3$-Lösung und elektrolysieren die entstandene $FeCl_2$ — $SnCl_2$-Lösung, wodurch Abscheidung des Sn und (an der Anode) Regenerierung des Elektrolyten erfolgt. Gould[4]: Die Abfälle dienen als Lösungsanoden (Kohlekathoden) in Kochsalzlösung. Die Hauptmenge des Sn wird schon in diesem Bade abgeschieden, der Rest in anderen, welche durch den bei der ersten Operation erzeugten Strom gespeist werden. — Dieses Verfahren ist, wie bekannt, schon mehrfach patentiert worden.[5] Keppich brachte[6] eine sehr wichtige Abhandlung über die Arbeitsweise einer längere Zeit in Pfaffendorf bei Wien im Betrieb gewesenen, mit alkalischen Laugen arbeitende Entzinnungsanlage. Sie enthält alle wesentlichen Daten und sei Interessenten aufs angelegentlichste zum Studium empfohlen. Mennicke schrieb eine sehr ausführliche aber wegen ihres überaus schwerfälligen und geschraubten Stiles recht unbequem zu genießende Abhandlung über Entzinnung in alkalischer Lösung. Sie im Auszug wiederzugeben, ist unmöglich.[7] Nauhardt[8] entzinnt in verdünnter Schwefelsäure unter Zugabe von Ammonsulfat. Er empfiehlt das gleiche Bad auch zur Verzinnung. Quintaine s.[9] Sadtler will Abfälle anodisch in einer Eau de Javelle-Lösung unter gleichzeitiger Regenerierung des Elektrolyten entzinnen.[10] Twynam benetzt die Abfälle mit einem Brei aus Kochsalzlösung und Kohlenstaub und setzt sie dann der Einwirkung feuchter Luft aus. Das

1) Electr. World **1902**. II, 917; Chem. Ztg. **1902**. 635; Schwed. Pat. Nr. 14156.

2) Ebenda I, 169; Zeitschr. f. Elektroch. 8. 134; Chem. Centralbl. I, 156; Am. Pat. Nr. 691101; ebenda S. 692 Beschreibung von Matthews und Davis ebenfalls bereits früher erwähnter Methode; hierüber s. auch Chem. Ztg. **1902**. 388; D. R. P. Nr. 128536/7, identisch mit Am. Pat. Nr. 715281; Elektroch. Ind. I, 190.

3) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1083; Electr. World **1902**. II, 132; Eugen. and Min. Journ. **1902**. I, 213 u. II, 486.

4) Russ. Privil. 6281 von 1902; Chem. Ztg. **1902**. 970.

5) Vgl. Electr. Rev. (London) **1902**. II, 724; Jahrb. 8. 570.

6) Österr. Chem. Ztg. V, 73.

7) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 315, 357, 381. Als besonderes Werk erschien die Arbeit in der Ahrensschen Sammlung.

8) Engl. Pat. Nr. 21942 von 1901; Chem. Ztg. **1902**. 50; Centralbl. **1902**. I, 604.

9) Am. Pat. Nr. 699012, identisch mit dem im letzten Jahrbuch erwähnten Patente; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 779.

10) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 864; Am. Pat. Nr. 700563.

Zinn wirkt dabei als Lösungselektrode, verwandelt sich in SnO und kann abgeschlämmt werden.[1] Pfanhauser stellte die Bedingungen fest, unter denen Zinn sich auch in dicken Schichten gut abscheiden läßt: hochkonzentrierte Zinnsalzlösungen, kleine Stromdichten, Badbewegung.[2]

C. Apparate.

Andrimont[3] konstruiert Anoden für galvanotechnische und elektrolytische Zwecke aus einzelnen Teilen mit zwischengelagerten Stücken von verschiedener, abgepaßter Leitfähigkeit, zum Zwecke, den Strom über die ganze Oberfläche der Anode gleichmäßig zu verteilen.

Taylors Elektroplattierapparat[4] besteht aus einer perforierten, horizontal rotierenden Trommel aus Isoliermaterial, auf deren Innenfläche verschiedene, als kathodische Stromzuführung dienende Drahtringe befestigt sind. Die zu plattierenden kleinen Gegenstände werden in die Trommel geschüttet. Die Anoden ragen von außen her durch Löcher in den Seitenwänden der Trommel in diese hinein. Die Stromzuführung zu den Kathoden wird durch Schleifringe und Bürsten gebildet.

Dejey[5], Verfahren zum Gravieren von Druckwalzen. Kupferdruckzylinder, die an den Reliefflächen mit einer Nickel- oder Kobaltreserve überzogen sind, werden in Kupfersulfatlösung anodisch gebeizt, wobei nur die freiliegenden Kupferflächenteile geätzt werden. — Analog kann man Eisenwalzen, die mit der gleichen Reserve versehen sind, in Eisensulfatlösung ätzen.

Marxsohn und Welte ließen sich einen „Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenhaken“ patentieren.[6] Dieselben erhielten ein Patent[7] auf eine besondere „Befestigungsweise für Anoden an sich drehenden Anodenwellen“, welche das Eindringen des Elektrolyten zur Stromzuführung und damit deren Verderben verhindern soll.

---

1) Electr. World **1902**. II, 17; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 978; Am. Pat. Nr. 703165.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 8. 41.

3) Engl. Pat. Nr. 118 von 1902; D. R. P. Nr. 133350; vgl. Kinraide Am. Pat. Nr. 689199.

4) Am. Pat. Nr. 703623.

5) Franz. Pat. Nr. 301054; D. R. P. Nr. 129795.

6) D. R. P. Nr. 132613.

7) D. R. P. Nr. 132000.

Paul erfand eine Vorrichtung zum Galvanisieren kleiner Gegenstände.[1]

Paweck und Burstyn konstruierten eine neue voltametrische Wage, welche eine Verbesserung derjenigen Pfannhausers darstellen soll.[2]

Rieder, Verfahren zur elektrolytischen Verkittung von Schleifmaterialien.[3] Er überdeckt eine horizontal liegende, plattenförmige Kathode mit einem, durch Zusatz von Graphitpulver leitend gemachten, gekörnten Schleifmittel und elektrolysiert, z. B. in Kupfersulfatlösung, bis die einzelnen Körner des Schleifmittels durch Metallablagerung mit der Kathode verwachsen sind. Man kann auch so verfahren, daß man während der Elektrolyse Teilchen des Schleifmittels im Elektrolyten schwebend erhält.

Sanders Apparat zur galvanischen Erzeugung von Bimetalldraht[4] enthält konstruktive Neuerungen zur zwangsläufigen Hindurchführung von Draht durch Galvanisierbottiche.

Wilsons Anodenbürste mit Behälter für den Elektrolyten zum Überziehen von zylindrischen oder rohrförmigen Gegenständen[5] ist identisch mit Snyders Wanderbad.[6]

D. Allgemeine Verfahren.

Buck[7] hängt die zu plattierenden Gegenstände zwischen zwei Anoden paarweise mit den weniger stark zu überziehenden Seiten gegeneinander gekehrt auf. Auf diesen wird dann infolge des sich so ergebenden Schutzes gegen die Stromwirkung ein schwächerer Niederschlag als auf der Außenseite erzielt.

Edison[8] verbesserte sein bekanntes Verfahren der „elektrovacuosen" Methode der Belegung. Er verwendet es jetzt zum Metallisieren von Phonographenwalzen. Er läßt eine solche zwischen zwei Metallelektroden im Vakuum rotieren und erzeugt zwischen diesen eine sehr hohe Spannung, wobei sie verdampfen. Der Metalldampf schlägt sich auf der Walze nieder.

---

1) D. R. P. Nr. 137342; vgl. engl. Pat. Nr. 14396 von 1900.

2) Elektroch. Zeitschr. **9.** 183; Zeitschr. f. Elektroch. **7.** 923, 976, 1070.

3) D. R. P. Nr. 128448.

4) Am. Pat. Nr. 696109, identisch mit engl. Pat. Nr. 9011 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1902.** 485; Electr. World **1902.** I, 601.

5) D. R. P. Nr. 137324.

6) Zeitschr. f. Elektroch. **8.** 87.

7) D. R. P. Nr. 126053.

8) Am. Pat. Nr. 713863; Elektroch. Ind. I. 219; Electr. World **1902.** II, 868.

Emmerson.[1] Darstellung von Metallrohren: Dünnes, galvanisch erzeugtes Metallpapier wird von der Unterlage abgezogen, zu Zylinderform um einen Dorn herum aufgerollt und jetzt galvanisch bis zur gewünschten Dicke verstärkt.

Harrison und Day richten zwecks schneller Erzeugung homogener Niederschläge mit hoher Stromdichte auf die ganze Oberfläche einer zylinderförmigen Kathode Strahlen des Elektrolyten, der auf solche Weise in sändiger Zirkulation erhalten wird.[2]

Langbein & Co.[3] erzeugen zähe, dichte und gleichmäßig gute Metallniederschläge aus ätherschwefelsaurer Lösung des betreffenden Metalles in Mischung mit anderen Salzen.

Liebermann[4] glaubt durch Zusatz von Glyzerin seine nach dem engl. Pat. Nr. 22022 von 1898 dargestellten galvanischen Bäder zur Verwendung bei niederer Temperatur geeigneter zu machen.

Mies erhielt auf sein Sudverfahren[5] das engl. Pat.[6]

Marino und Ratschkowsky[7] wollen festhaftende und geschmeidige Niederschläge (von Al, Sb, Be, Cr, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mn, Ni, Pd, Sn, Vd, Zn) aus Phosphatlösungen solcher Metalle erzeugen, welche Hydroxyde, Tartrate, Racemate oder andere in KOH und NaOH lösliche Salze bilden. Näheres s. Chem. Ztg. **1902**. 1159.

Müller[8] setzt dem Elektrolyten Salze der Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie ihrer Derivate oder die Sulfosäuren selbst zu.

Patton[9] formt Negative aus Paraffin, graphitiert sie, bedeckt sie „durch Wasserstoff mit Eisen“ und verkupfert schließlich.

Reeds[10] galvanotechnisches Verfahren, bestehend in der Verteilung nicht leitender Substanzen im Elektrolyten ähnelt sehr dem bekannten Verfahren von Darmstädter.

Schelter und Giesecke[11] ließen sich ein Verfahren zum Graphitieren von Wachsformen patentieren.

---

1) Am. Pat. Nr. 695635.

2) Engl. Pat. Nr. 23647 von 1900; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 354.

3) D. R. P. Nr. 134736; Engl. Pat. Nr. 7995 von 1902; Chem. Ztg. **1902**. 1159; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 917.

4) Engl. Pat. Nr. 12547 von 1902; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1031.

5) Jahrb. 8. 575.

6) Nr. 18518 von 1899; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 262.

7) Engl. Pat. Nr. 15427 von 1901.

8) D. R. P. Nr. 132228.

9) Am. Pat. Nr. 691803.

10) Am. Pat. Nr. 712153; Electr. World **1902**. II, 750; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1541.

11) D. R. P. Nr. 132177.

Steinwegs Verfahren zum Abtrennen von Niederschlägen von der Matrize ist identisch mit dem in der Zeitschr. f. Elektroch. 8. 103 beschriebenen.[1]

E. Diverse Verfahren.

Niederschläge auf Aluminium. Betts erhielt auf sein im Jahrb. 8. 575 bereits erwähntes Verfahren das engl. Pat.[2]

Cassin, Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung.[3] Man taucht sie vor der Plattierung in eine dreiprozentige KCN-Lösung und spült mit Wasser ab.

Jäger erzeugt Zinnüberzüge auf Aluminium, um es gegen alkalische Einflüsse zu schützen[4], indem er Zinn auf dunkelrotglühendem Aluminium verreibt, wobei unter mechanischer Entfernung der Al_2O_3-Schicht eine gut haftende Verzinnung erzielt wird.

Verbleiung. Für die Vorgänge bei der galvanischen Verbleiung sind beachtenswert die Arbeiten von Linn und die Patente von Betts.[5]

Verstählung. Betrands Bad[6] ist dadurch gekennzeichnet, daß Eisenspähne in ammoniakalischer Bromkaliumlösung etwa 4 Std. lang gekocht werden. Als Anoden können solche aus rohem Gußeisen verwandt werden. Nach dem engl. Pat. Nr. 14046 von 1901[7] desselben Erfinders lassen sich so verstählte Gegenstände durch Eintauchen in die betreffenden flüssigen Metalle gut verzinnen und verzinken.

Auf Skrabals Arbeit über die elektrolytische Abscheidung von reinem Eisen[8] seien Interessenten verwiesen.

Verkupferung. Über das Verkupfern von Reflektoren (nach Cowles) siehe Electr. World **1902**. II, 917.[9]

Als Ersatz der galvanischen Verkupferung von Schiffsbekleidungen schlägt die Coleman intern. Ship and Pile Coppering Co. vor[10], zunächst einen Klebstoff (Leinöl und Lackgummi) und hierauf ein

1) Am. Pat. Nr. 693918; Engl. Pat. Nr. 13364/5 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1901**. 908; ebenda **1902**. 177, Abbildungen im Electr. World **1902**. I, 476.
2) Nr. 10705 von 1901.
3) D. R. P. Nr. 133351.
4) D. R. P. Nr. 134737.
5) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 793, 980.
6) D. R. P. Nr. 137325.
7) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 354.
8) Ber. **35**. 3404.
9) Aus Lond. Electr. Rev.; s. auch Elektroch. Zeitschr. 8. 263.
10) D. R. P. Nr. 128786.

vegetabilisches oder mineralisches Isoliermittel, z. B. Sägemehl oder Sand, aufzutragen. Mittels eines Gebläses wird hierauf Kupferpulver aufgestäubt und durch Hämmern usw. in die unteren Schichten eingedrückt.

Über Dessolles Verkupferungsverfahren enthält Electrician (London) **49**. 935 einige Notizen, welche die im Jahrb. **8**. 571 bereits erwähnte Methode betreffen.[1]

Geschäftliche Nachrichten über die Elmore German and Austro-Hungarian Comp. s. Electroch. and Metallurg. **1902**. 118.[2] Die seit 1897 in Betrieb befindlichen Werke der Electr. Copper Comp., in welchen der Dumoulin-Prozeß für nahtlose Kupferröhren in Betrieb war, wurden geschlossen; er besteht, wie bekannt, im kontinuierlichen Abreiben der Kathodenfläche mit tierischen Fellen.

In der Elektroch. Zeitschr. **9**. 70 findet man allgemeine Bemerkungen über die Eigenschaften galvanisch niedergeschlagenen Kupfers.

Über das im Jahrb. **8**. 571 bereits genannte Verfahren zur Verkupferung von Dessolle berichtete Fontaine.[3]

Rieder[4] stellt metallisierte Gegenstände so dar, daß er z. B. eine Büste aus einem Gips-Zinkstaubgemisch gießt und nach dem Erstarren in eine Kupfersulfatlösung bringt, wodurch ein, einem Galvano ähnlicher Gegenstand erzielt wird. Dieser kann nach bekannten Verfahren weiter gefärbt werden.

Sayer und Spiers[5] berichteten in einer beachtenswerten Arbeit über die Vorgänge bei der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer.

In cyankalischen Messingbädern ersetzte Fischer[6] das Mononatriumsulfit durch Dinatriumsulfit. Hierüber entspann sich zwischen ihm und Pfanhauser eine lebhafte Diskussion.[7]

Vernickelung. Für die Erkenntnis der Vorgänge bei der Vernickelung besonders wichtig ist eine Arbeit von Coehn, welcher nachwies, daß man aus den gebräuchlichen Nickelbädern häufig Legierungen des Nickels statt reines Nickel erhält.[8]

---

1) Vgl. auch Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1144.

2) S. auch Engen. and Min. Journ. **1902**. I, 751; Lond. Electrician **49**. 79, 124. Über die engl. Elmore-Gesellschaft s. ebenda 165 und Electr. World **1902**. I, 1113.

3) Chem. Ztg. Rep. **1902**. 275. Ausführliches im L'Electricien **1902**. II, 170.

4) D. R. P. Nr. 133558; Chem. Ztg. **1902**. 810.

5) Electr. World **1902**. I, 277; Electroch. and Metallurg. **1901**. 103, 167, 274.

6) Elektroch. Zeitschr. **8**. 247.

7) Ebenda **9**. 25, 67, 90, 109.

8) Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 591. 594.

Elektrometallurgie, Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit von galvanisch stark vernickelten Blechen.[1] Sie werden unter Luftabschluß bei schwacher Rotglut geglüht.

Jasset und Cinqualbre, Verfahren zum Vernickeln von Metallgegenständen durch Anreiben.[2] Man verkupfert zunächst durch Anreiben mit einer sauren Kupfersulfatlösung und reibt dann mit einer durch Schwefel- und Salzsäure angesäuerten Zinn- und Eisenchlorürlösung und Nickelchlorid an. Hierauf wird mit Zinkpulver abgerieben. Das Zn—Cu-Paar wirkt als Stromquelle.

Versilbern, Vergolden. Zirner, Verfahren um Silbergegenständen ein holzartiges Ansehen zu geben.[3] Er graviert in diese das Holzgefüge ein, verkupfert diese Flächen und läßt dann so lange im kochenden Platinbade, bis der Überzug die Farbe dunklen Holzes angenommen hat.

Sheldon macht[4] allgemeine Angaben über Au-, Ag-, Ni- und Messingbäder.

Schiele versilbert oder vergoldet Fe, Ni und andere Metalle nach vorheriger galvanischer Verzinnung im Bade aus Natriumpyrophosphat, Zinnchlorid, Aluminum- und Magnesiumnitrat, um es auf diese Weise mit einer intermediären Schicht von Sn, Al und Mg zu bedecken.[5]

Zur Kenntnis der Silberbäder ist wichtig eine Arbeit von Leduc.[6]

Elektrometallurgie[7] erzeugt Ag-, Sn-, Pb- und Au- Niederschläge unter Benutzung von Al- oder Mg-Kontakten in stark alkalischen Laugen. Zur Reinhaltung der Kontaktflächen kann hierbei nicht wie bei den Nickel- oder Kobaltbädern ein hoher Gehalt an Phosphat oder Pyrophosphat benutzt werden, sondern diese Salze nur in Verbindung mit KCN oder letzteres allein. So lassen sich auch Cu-, Zn-, Messing und Bronze-Niederschläge gewinnen.

Über Göttigs Verfahren s. Chem. Ztg. **1902**. 1111.[8]

---

1) D. R. P. Nr. 132614.

2) D. R. P. Nr. 128863, vgl. Jahrb. 8. 575.

3) D. R. P. Nr. 131232.

4) Am. Electr. Rev. **1902**. I, 333.

5) Engl. Pat. Nr. 9438 von 1902; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 917. Vgl. weiter oben die Ergebnisse von Coehn.

6) Compt. rend. **135**. 395; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1236.

7) D. R. P. Nr. 128318/19, Zusatz zu 127464.

8) D. R. P. Nr. 134428.

Verzinkung. Burgeß und Hambüchen empfehlen[1] in einer für die Theorie und Praxis der Verzinkung gleich wichtigen Arbeit Zusatz von Aluminiumsulfat.[2]

Headle[3] empfieht in einer ausführlichen Mitteilung über die Elektrometallurgie des Zinks Zusatz von Alkalisulfaten zu den normalen Zinkbädern sowie die Verwendung von Zinkatlösungen.

Cowper-Coles, neues Verzinkungsverfahren besteht darin, daß Zinkstaub mit Kohle gemischt auf eine Metallfläche aufgetragen und unter Luftabschluß erhitzt wird. Die Zinkschicht erscheint unter dem Mikroskop als Agglomerat homogener Partikel ohne Kristallstruktur.[4]

Über das Cowper-Coles Galvanising Syndicate Ltd. s. Lond. Electr. **50**. 293; Lond. Electr. Rev. **1902**. I, 871;[5] Electr. World **1902**. II, 25. Vgl. Jahrb. **8**. 574.

Meurant verzinkt und verzinnt bei nicht über 1 Volt und 1 Amp./qdm in Chlorzinklösung, die mit Soda, Salmiak, Zucker, Gelatine u. a. versetzt ist.[6] Derselbe führt im Engl. Pat. Nr. 21149 von 1900 eine große Menge der organischen Substanzen auf, die hierbei als Zusatz verwandt werden können.[7]

Meyer benutzt als Zinkbad[8] eine Lösung von 6 Teilen Zink-, eben so viel Magnesiumsulfat und 1 Teil Dextrin in so viel Wasser, daß das spez. Gew. 18° Bé beträgt.

Wie wichtig die mechanische Bearbeitung auch für Zinkniederschläge werden kann, zeigt Monds bekanntes Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink.[9] Paweck[10] setzt Borax zu Bädern aus Zinksulfat oder Chlorid, welche ausserdem Ammonsulfat enthalten und erzeugt so mit hohen Stromdichten sehr schöne und dichte Niederschläge.

1) Electr. World **40**. 411; Electr. Ind. I. 69.

2) Übersetzung in Elektrochem. Ztschr. **9**. 195.

3) Lond. Electr. Rev. **51**. 687.

4) Am. Pat. Nr. 701298; D. R. P. Nr. 134594; Franz. Pat. Nr. 317628; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1403; s. auch Engl. Pat. Nr. 9927 von 1901, ebenda 917.

5) Genaue Beschreibung einer Anlage.

6) Vgl. Jahrb. **8**. 574; Chem. Ztg. **1902**. 279; L'Ind. él.-chim. **1902**. 7; El. World **1902**. I, 480; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 486; Am. Pat. Nr. 694658.

7) Chem. Ztg. **1902**. 295.

8) Am. Pat. Nr. 691158.

9) D. R. P. Nr. 134862; Engl. Pat. Nr. 2933 u. 5764 von 1901; Electr. World **1902**. I, 1014; Electroch. and Metallurg. **1902**. 52, 79.

10) Franz. Pat. Nr. 318163; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1403; vgl. Österr. Chem. Ztg. **1902**. Nr. 12.

Eine beachtenswerte Arbeit über die Beurteilung verzinkter Eisenwaren lieferte Carl Richter.[1]

Szirmay und Kollerichs Verzinkungsverfahren[2] ist jetzt auch in England patentiert.[3]

Metallpapiere. Andés beschrieb in einem bei Hartleben in Wien erschienenen Werke die Fabrikation der Blattmetalle, Bronzen und Metallpapiere.

Lithographische Verfahren. Strecker,[4] Verfahren zur elektrolytischen Vorbereitung von Metallen und Legierungen für lithographische Prozesse. Nach Vorbehandlung in Säuren wird auf eine gewaschene und getrocknete Zinkplatte ein Negativ aufgebracht, mit arabischem Gummi bedeckt, die Fettsubstanz des Bildes und dann der Gummi mittels Wasser entfernt, mit Kolophonium eingepudert und die Platte sodann für zwei bis fünf Minuten als Anode in eine Salz- und Gummilösung eingehangen, vorteilhaft eine 2,5 prozentige NaF-Lösung. I = 0,5 bis 0,9 Ampère pro Quadratfuß. Man kann auch Wechselstrom verwenden, benutzt dann aber eine 2 prozentige Boraxlösung. Gewisse Teile der Platte werden dabei zu ZnO oxydiert, welches mit verdünnter Phosphorsäure entfernt wird. Die Druckplatte ist dann fertig.[5]

Verfahren zur Dekoration und Verarbeitung keramischer Gegenstände. Epplers bereits im letzten Jahrbuch erwähntes Verfahren zur Herstellung von Metalleinlagen in Glas, Stein und dergl. ist jetzt auch in Deutschland patentiert.[6]

Storr und Stein[7] verkitten z. B. zwecks Fabrikation von Mosaiken Porzellanstücke mit einem Flußmittel. Dieses ist mit einem elektrisch gutleitenden Pulver gemischt. Dann erhitzt man bis zum Schmelzen des Flußmittels und bedeckt die freiliegenden Teile desselben mit einem galvanischen Niederschlage.

---

1) Elektroch. Zeitschr. 9. 161, 184, 208.

2) Vgl. Jahrb. 8. 574.

3) Nr. 19659 von 1900.

4) Am. Pat. Nr. 716306; vgl. Engl. Pat. Nr. 6701 von 1900, 2234 von 1902; Journ. soc. chem. ind. 1902. 775 und Am. Pat. Nr. 703096 ebenda 1135; Electroch. Ind. 1. 219.

5) Vgl. hierzu die Abhandlung von Haudy, Electr. World 1902. II, 943, die Galvanotechnik in der Lithographie.

6) D. R. P. Nr. 130311.

7) Am. Pat. Nr. 713710; vgl. D. R. P. Nr. 127353, 132856, 137048.

Hansen[1] behandelt kurz das bekannte Verfahren, metallische Niederschläge auf keramischem Material mit Hilfe leitender Glanzedelmetall-Unterlagen zu erhalten.[2]

Langhans[3] metallisiert beliebige Unterlagen durch Tränkung mit der Bromoformlösung einer Doppelverbindung von organischen Sulfiden und Edelmetallchloriden und nachheriges Erhitzen, wobei sich ein Metallspiegel abscheidet.

Saybourn[4] ließ sich das altbekannte Verfahren des Leitendmachens poröser Flächen keramischen Materials durch Aufschmieren von Graphit patentieren.[5]

Scattergood[6] rahmt Glas usw., indem er Glasscheibchen einer Zeichnung entsprechend auf Papier aufklebt, die Zwischenräume mit einem löslichen Material füllt, einen Rahmen umlegt, das Ganze einseitig mit Sand bedeckt und dann umkehrt. Das Papier wird dann entfernt, Metallpulver aufgestäubt und die ganze Seite mit Wachs vollgegossen. Wird jetzt nach nochmaligem Umkehren der Sand und die anfänglich eingebrachte Füllung von löslichem Material entfernt, so bleibt am Grunde der Fugen eine leitende Fläche zurück; sie wird mit in das Wachs eingestochenen Stromzuführungen versehen und dann in ein galvanisches Bad als Kathode eingehängt.

Desselben und Taluans Am. Patente Nr. 704 399—401[7] beschäftigen sich mit der Vereinigung kleiner Glasteilchen z. B. zu Kirchenfenstern. Sie wird so erzielt, daß die Täfelchen auf eine Bleiplatte aufgekittet und diese dann als Kathode in ein Kupferbad gehängt wird, wobei sich die Fugen zwischen den Täfelchen mit Metall füllen.

Metallisierung von Geweben und Ähnliches. Daly[8] metallisiert Spitzen, indem er eine Celluloidlösung mit Bronzepulver

1) Elektroch. Zeitschr. **9**. 21.

2) Vgl. das D. R. P. Nr. 134025 der Ganz & Co. A. G. und Szanka: Verfahren zur Befestigung gutleitender Kontakte auf keramischen, kohlehaltigen Widerstandskörpern.

3) D. R. P. Nr. 134738; Engl. Pat. Nr. 430 von 1901; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 123.

4) Engl. Pat. Nr. 24 328 von 1901; Electroch. and Metallurg. **1902**. 78.

5) Vgl. hierzu desselben Verfassers Am. Pat. Nr. 716 559. Electroch. Ind. I, 216.

6) Am. Pat. Nr. 709 513; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1330; Electr. World **1902**. II, 583.

7) Electroch. Ind. I, 29; Electr. World **1902**. II, 96 (historische Daten).

8) Electr. World **1902**. I, 516; II, 335; Am. Electr. Rev. **1902**. I, 414; Electroch. Ind. I, 67; Am. Pat. Nr. 694 946.

mengt, mit dieser Mischung die Spitzen „sättigt“ und sie dann als Kathode in ein galvanisches Bad bringt. Statt dessen[1] kann man das Gewebe mit einer Schellacklösung bestreichen und diese durch Behandeln mit $AgNO_3$ und Na_2S mit einer leitenden AgS-Schicht überziehen. Nach dem Am. Pat. Nr. 707 306[2] wird das Gewebe, z. B. Spitzen, zuerst mit Graphit eingepudert und mit einem Drahtgewebe als Stromzuführung bedeckt plattiert. Die vielen Kontaktstellen von Drahtnetz und Graphit lassen den Niederschlag ganz gleichmäßig ausfallen. Sobald die Spitzen durch den Niederschlag etwas steif geworden sind, nimmt man das Drahtnetz fort und plattiert ohne dieses weiter.

Danilewski, Tourchaninoff und Timonoff,[3] Verfahren zum Metallisieren von Geweben, Leder und dergleichen in ihrer ganzen Dicke. Man bringt das ausgekochte Gewebe vor Einführung in das Bad in innige Berührung mit einer leitenden Schicht, welche als negativer Pol dient. Der Strom erhält eine solche Spannung und Intensität, daß das Metall sich in krystalliner Form abscheidet.[4]

Von Gestell erfand ein Verfahren zur elektrogalvanischen Behandlung von Geweben behufs Wasserdichtmachung. Er tränkt sie mit der Lösung eines Metallsalzes und zieht sie zwischen zwei endlosen über Rollen laufenden Metallbändern hindurch, welche als Elektroden dienen, wobei sich innerhalb der Faser das die Verdichtung hervorrufende Metalloxyd abscheidet.[5]

1) Engl. Pat. Nr. 5348 von 1902; Journ. soc. chem. ind. **1902**. 912.

2) Journ. soc. chem. ind. **1902**. 1187.

3) D. R. P. Nr. 131 060; Engl. Pat. Nr. 5516 von 1901; Am. Electr. Rev. **1902**. I, 768.

4) Vgl. auch Russ. Privileg Nr. 580/4; Chem. Ztg. **1902**. 901.

5) D. R. P. Nr. 126594; vgl. Philipps D. R. P. Nr. 137829. Ganz ähnlich ist das Verfahren von Schlomann und De Castro; Engl. Pat. Nr. 2703 von 1900; Journ. soc. chem. ind. 1902. 260.

Bücherschau 1902.

1. Philosophie, Mathematik, Physik, Mechanik und Elektrotechnik.

Vorlesungen über Naturphilosophie. Von W. Ostwald. Verlag von Veit & Co., Leipzig. XIV und 457 Seiten. 1902. Preis 11 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 211.)

Sichtbare und unsichtbare Bewegungen. Vorträge von H. A. Lorentz. Unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Holländischen übersetzt von G. Siebert. 123 Seiten mit 40 Abbildungen. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902. Preis 3 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 948.)

A travers la matière et l'énergie. Von Dr. F. E. Blaise. 344 Seiten mit 68 Figuren. Verlag von Delagrove, Paris. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 59.)

Logarithmische Rechentafel für Chemiker. Von F. W. Küster. 3. Auflage. 93 Seiten. Verlag von Veit & Co., Leipzig 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 891.)

Lehrbuch der Experimentalphysik. Von E. v. Lommel. 8. und 9. Auflage. Herausgegeben von Walter König. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1902, X und 592 Seiten mit dem Porträt von Lommel und 430 Figuren. Preis 6,50 Mk., geb. 7,20 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 798).

The general principles of physical science. Von A. A. Noyes. VIII und 172 Seiten. Verlag von H. Holt & Co., New York 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 800.)

Photographisches Kompendium, Anleitung zur Liebhaberphotographie. Von E. Englisch. VIII und 288 Seiten mit 76 Figuren. F. Enke, Stuttgart 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 600.)

Über die Anwendung der Lehre von den Gasionen auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität. Vortrag von Prof. Dr. Hans Geitel. Verlag von Vieweg & Sohn 1901, 27 Seiten. 0,60 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 459.)

Die Elektrizität in Gasen. Von Dr. Johannes Stark. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Leipzig 1902. XXVIII und 509 Seiten mit 144 Abbildungen. Preis geh. 12 Mk., geb. 13 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 890).

Was ist Elektrizität? Eine Studie über das Wesen der Elektrizität und deren kausalen Zusammenhang mit den übrigen Naturkräften, für Gebildete aller Stände. Von Prof. Wilhelm Biscan. Verlag von Hachmeister & Thal 1902. 80 Seiten mit 17 Abbildungen. Preis 1,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 194.)

Die Elektrizität, ihre Erzeugung, praktische Verwendung und Messung, mit 54 Abbildungen auf 80 Seiten. Von Dr. Bernhard Wiesengrund. Fünfte veränderte Auflage (14. bis 17. Tausend), teilweise bearbeitet von Prof. Dr. Rußner. Verlag von Bechhold, Frankfurt a. M. Preis 1 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 799.)

Elektrizität als Weltallskraft. Von Ober-Telegraphensekretär Janke. Verlag der Luckhardtschen Buchhandlung, Berlin und Leipzig 1901. 35 Seiten. Preis 1 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 183.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 126, 128 und 131. **Experimentaluntersuchungen über Elektrizität.** Von Michael Faraday.

IX. bis XV. Reihe. Herausgegeben von Prof. A. J. von Oettingen. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. Preis geh. 1,80 Mk., 2 Mk. resp. 0,80 Mk. Bespr. S. 11.

Cours d'Électricité theorique et pratique. Par C. Sarazin. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Verlag von E. Bernard & Cie., Paris. 752 Seiten mit 705 Abbildungen. Preis 20 Frcs. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 919.)

Die Vibration im Universum (mit besonderer Berücksichtigung der Elektrizität). Von Paul Garisch. 57 Seiten. Verlag von Luckhardt, Berlin-Leipzig. Preis 1 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 563.)

Aufgaben aus der Elektrotechnik nebst deren Lösungen. Ein Übungs- und Hilfsbuch für Studierende und Ingenieure von Dr. phil. E. Müllendorff, Zivilingenieur in Berlin. 113 Seiten mit 14 Figuren. Verlag von Siemens, Berlin. Preis geb. 2,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 77.)

Elektrotechnisches Praktikum für Ingenieure und Studierende. Von Dr. F. Niethammer. Verlag von F. Enke, Stuttgart. 370 Seiten mit 523 Abbildungen. Preis geb. 9 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 213.)

Schaltungsbuch für Schwachstromanlagen. 164 Schaltungs- und Stromverlaufsskizzen mit erläuterndem Text. Zusammengestellt von Max Lindner. Verlag von Hachmeister & Thal, Leipzig 1902. 224 Seiten mit 136 Figuren und 6 Tabellen. Preis gebunden 1,80 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 480.)

Die Wechselstromleitungen in ihren Anordnungen und Berechnungen. Von Dr. Paul Berkwitz. Verlag von G. Kühtmann 1901. 38 Seiten mit Tabellen, Figuren und Beispielen. Preis brosch. 1,80 Mk., geb. 2,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektrochem. 8. 460.)

Elektrotechnik in Einzeldarstellungen. Heft 1. **Die Schutzvorrichtungen der Starkstromtechnik gegen atmosphärische Entladungen.** Von Dr. Gustav Benischke. Verlag von Vieweg & Sohn in Braunschweig. 42 Seiten mit 43 Abbildungen. Preis geh. 1,20 Mk., geb. 1,60 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 459.)

Elektrotechnik in Einzeldarstellungen. Heft 2. **Der Parallelbetrieb von Wechselstrommaschinen.** Von Dr. G. Benischke. Verlag von Vieweg & Sohn in Braunschweig. 55 Seiten mit 43 Abbildungen. Geh. 1,20 Mk., geb. 1,60 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 459.)

Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles. Par G. A. Hemsalech. Paris Librairie scientifique A. Hermann 1901. XVI und 138 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 323.)

Das **Selen** und seine Bedeutung für die Elektrotechnik mit besonderer Berücksichtigung der drahtlosen Telephonie. Von E. Ruhmer. 57 Seiten mit 49 Figuren. Verlag von Harrwitz, Berlin. Preis 2,40 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 31.)

Sammlung Göschen Nr. 155. **Das Fernsprechwesen.** Von Dr. Ludwig Rellstab. G. J. Göschensche Verlagshandlung, Leipzig 1902. 127 Seiten mit 47 Figuren und 1 Tafel. Preis 0,80 Mk. in Leinwand. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 169.)

Die drahtlose Telegraphie. Vorträge von Gustav Partheil, ordentlicher Seminarlehrer in Dessau. Verlag von Gerdes & Hödel, Berlin 1902. 47 Seiten mit 27 Figuren. Preis 1,20 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 411.)

Schule des Automobil-Fahrers. Von Wolfgang Vogel. Verlag von G. Schmidt, Berlin 1902. 190 Seiten mit 100 Abbildungen und 12 Vollbildern. Preis geh. 3,60 Mk., geb. 4,20 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 459.)

A. Hartlebens chemisch-technische Bibliothek. Band 263. **Isoliermaterialien und Wärme-(Kälte-)Schutzmassen.** Von Eduard Feltone. Hartlebens Verlag, Wien, Pest, Leipzig. 317 Seiten mit 38 Abbildungen. Preis 4,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 168.)

Reibungselektrische Untersuchungen an pflanzlichen Geschlechtsorganen. Von Rudolf Keller. Verlag von Neugebauer, Prag. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 31.)

Die Elektrizität im Dienste der Landwirtschaft. Von Oberingenieur Buderus. Vortrag, herausgegeben von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft Berlin. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 563.)

Elektrizität und Pflanzenwachstum. Vortrag von Georg Heber. Verlag von Schulze & Co., Leipzig 1902. 30 Seiten und 10 Abbildungen. Preis 1 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 480.)

2. Theoretische und technische Chemie.

A. Hartlebens chemisch-technische Bibliothek, Band 262. **Das Studium der Chemie.** Von Alfred Loepper. Hartlebens Verlag, Wien, Pest, Leipzig. 70 Seiten. Geh. 1,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **9**. 59.)

Die chemische Ausbildung. Antrittsvorlesung. Von Prof. H. Goldschmidt (norwegisch: aus „teknisk ugeblad“. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 907.)

Rumor in Casa. Antrittsvorlesung. Von Prof. E. Cohen (holländisch; Utrecht, Breijers Verlag). (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 907.)

Über die neuere Entwicklung der Chemie. Antrittsvorlesung. Von Prof. R. Wegscheider (aus Österr. Chem.-Ztg. Nr. 21). (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 907).

Grundriß der qualitativen Analyse vom Standpunkt der Lehre von den Ionen. Von W. Böttger. XII und 249 Seiten mit 10 Figuren. 3 Tabellen und 1 Spektraltafel. Verlag von Engelmann, Leipzig. Preis geb. 7 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 848 und dieses Jahrb. S. 18.)

First Book of qualitative Chemistry. Von A. B. Prescott and E. C. Sullivan. Elfte, völlig neu geschriebene Auflage. 148 Seiten. Preis 1,50 Doll. in Leinwandband. Von Nostrand, New York 1902. (Bespr. Zeitschr. f. Elektroch. **8**. 600.)

Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Von W. Ostwald. II. Band, zweiter Teil, fünfte Lieferung. 23 Bogen mit 237 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1902. Preis 9 Mk. (Bespr. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 907 u. dieses Jahrb. S. 15.)

Rüdorffs **Grundriß der Chemie** für den Unterricht an höheren Lehranstalten. 12. Auflage. Völlig neu bearbeitet von R. Lüpke. XV und 446 Seiten mit 292 Figuren. H. W. Müller, Berlin 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 380 und dieses Jahrb. S. 17.)

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von H. Erdmann. Dritte Auflage (5. bis 8. Tausend). XXVIII und 788 Seiten und 291 Abbildungen. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1902. Preis in Leinwand 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 660 und dieses Jahrb. S. 18.)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von A. F. Holleman-Groningen. Zweite Auflage, unter Mitwirkung von C. W. Manchot. X und 482 Seiten. Preis 10 Mk. Verlag von Veit & Co., Leipzig 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **9**. 59.)

Chemisches Praktikum. Von A. Wolfrum. I. Analytische Übungen. XVII und 562 Seiten mit 25 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1902. Preis geb. 10 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 880 und dieses Jahrb. S. 19.)

Volksbücher der Naturkunde und Technik: **Einführung in die praktische Chemie.** Unorganischer Teil (Band 3). Organischer Teil (Band 4). Von F. B. Ahrens. Verlag von E. H. Moritz, Stuttgart. Preis gebunden je 1 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 908.)

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Von J. H. van't Hoff. II. Band, II. Aufl. Verlag v. Vieweg u. Sohn, Braunschw. (Bespr. d. Jahrb. S. 16.)

Lothar Meyers Grundzüge der theoretischen Chemie. 3. Auflage. Bearbeitet von E. Rimbach. XI und 253 Seiten mit Textfiguren und Tafel. Preis 5 Mk. Breitkopf & Härtel, Leipzig 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. **9**. 153 und dieses Jahrb. S. 16.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 124, **Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge.** Von H. Helmholtz. Herausgeg. von Prof. Dr. Max Planck. Verlag von Engelmann in Leipzig. 83 Seiten. Preis 1,40 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 799 u. dieses Jahrb. S. 12.)

Thermodynamique et Chimie. Leçons élemantaires à l'usage des chimistes Par P. Duhem. Verlag von A. Hermann. Paris 1902. IX und 496 Seiten. Preis 15 Fr. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 798.)

Ostwalds Klassiker Nr. 132: **Über die Kontinuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie** und **Über den gasförmigen Zustand der Materie.** Von Thomas Andrews. Herausgegeben von A. J. von Öttingen und Kenji Tsuruba aus Japan. Preis 1,40 Mk. Verlag von Engelmann, Leipzig.

Acht Vorträge über physikalische Chemie. Von J. H. van't Hoff, gehalten auf Einladung der Universität Chicago 20. bis 24. Juni 1901. 81 Seiten. Verlag von Vieweg & Sohn. Braunschweig 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 716 und dieses Jahrb. S. 16.)

The Elements of Physical Chemistry. Von H. C. Jones. XI und 565 Seiten. Macmillan Co., New York 1902. Preis 4 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 272 und dieses Jahrb. S. 17.)

Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Von W. Ostwald und R. Luther. 2. Auflage. XII und 492 Seiten mit 319 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1902. Preis geb. 15 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 800 und dieses Jahrb. S. 15.)

Über Katalyse. Vortrag. Von Ostwald. 32 Seiten. Verlag von S. Hirzel in Leizig. Preis 0,60 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 600.)

Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt. Vortrag, gehalten im Verein deutscher Ingenieure zu Berlin von J. H. van't Hoff. 35 Seiten mit 10 Figuren und 4 Mikrophotogrammen. Preis 2 Mk. Verlag von R. Oldenbourg, München-Berlin.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 125. **Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist, das Brennen und das Atmen.** Von John Mayow. Herausgeg. von F. G. Donnan. Verlag v. W. Engelmann. Leipzig. Preis 1 Mk. (Bespr. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 751 u. dieses Jahrb. S. 12.)

Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. Von K. Hofmann. 54 Seiten. Preis 1,60 Mk. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1903. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 947.)

Chemisch-technische Bibliothek. Bd. 256: **Die Cyankalium-Laugung von Golderzen.** James Parks „Cyanide Process of Gold Extraction", frei bearbeitet, vermehrt und eingeleitet von Ernst Victor. 207 Seiten mit 14 Tafeln und 15 Abbildungen. A. Hartlebens Verlag, Wien. Pest. Leipzig. Preis 5 Mk. geh., 5,80 Mk. geb. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 411.)

La grande Industrie Chimique minérale. Soufre, Azote, Phosphates usw. von E. Sorel. Verlag von C. Naud in Paris.

Mercks Index, 2. Auflage, abgeschlossen Ende Juli 1902. Selbstverlag der Firma Merck, Darmstadt. 374 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 931.)

Rauchplage und Brennstoffverschwendung und deren Verhütung. Von Ernst Schmatolla. Verlag von Jänecke, Hannover 1902. 84 Seiten und 68 Figuren. Preis 3 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 799.)

Schutz der Staubarbeiter. Von Ingenieur Karl Hauck. Verlag der „Zeitschr. f. Gewerbe-Hygiene", Wien. Preis 1,50 Mk. 13 Seiten mit 22 Figuren. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 948.)

3. Theoretische und technische Elektrochemie.

Einführung in die Elektrochemie, nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie bearbeitet von P. Gerdes. VIII und 124 Seiten mit 48 Abbildungen. Preis 4 Mk. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 133 und dieses Jahrb. S. 14.)

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Von Max Roloff. Verlag von Julius Springer, Berlin 1902. Preis 2 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 891 und dieses Jahrb. S. 19.)

Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Von K. Elbs. VIII und 100 Seiten mit 8 Figuren. Preis geb. 4 Mk. Wilhelm Knapp, Halle 1902. (Bespr. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 244 u. dieses Jahrb. S. 15.)

Versuche über eine elektrochemische Mikroskopie und ihre Anwendung auf Pflanzenphysiologie. Von R. Kohn. Druck bei H. Mercy in Prag, Selbstverlag. 35 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 211.)

Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Meßtechnik. Von W. Jaeger. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1902. VIII und 131 Seiten. Preis 6 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 59.)

La théorie de l'accumulateur au plomb. Par Dr. Friedr. Dolezalek. Traduit de l'allemand par Ch. Liagre. Librairie Polytechnique Ch. Béranges, Paris 1902. 179 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektrotech. 8. 600.)

Monographieen über angewandte Elektrochemie. II. Band: **Die Gewinnung des Aluminiums.** Von Adolphe Minet, ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel. Verlag von Knapp, Halle 1902. 8 Bogen. Preis 7 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 870 und dieses Jahrb. S. 14.)

Monographieen über angewandte Elektrochemie. III. Band: **Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes.** Von M. Le Blanc. 109 Seiten. Verlag von Wilh. Knapp in Halle a. S. Preis 6 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 907 und dieses Jahrb. S. 14.)

Monographieen über angewandte Elektrochemie. I. Band: **Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung.** Von V. Engelhardt. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle 1902. XII und 117 Seiten und 90 Fig. Preis 5 Mk. (Bespr. Zeitschr. f. Elektroch. 8. 411 u. dieses Jahrb. S. 14.)

Handbuch der Elektrochemie. **Elektromagnetische Aufbereitung.** Von F. Langguth. 64 Seiten. Verlag von W. Knapp, Halle. Preis 3 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 248.)

Handbuch der Elektrochemie. **Spezielle Elektrochemie.** I. Teil: Elemente und anorganische Verbindungen. Von H. Dannool. 1. und 2. Lieferung, 160 Seiten. Verlag von W. Knapp, Halle. Preis à 3 Mk. . (Besprochen Zeitschr. f. Elektrochemie 9. 605 und dieses Jahrb. S. 13).

Die Fabrikation der Bleichmaterialien. Von V. Hoebling. Verlag von Springer, Berlin 1902. (Zusammenstellung).

4. Regelmäßig erscheinende Werke.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer-Braunschweig. XI. Jahrgang 1901. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901. 548 Seiten. Preis geh. 14 Mk., geb. in Leinwand 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 31.)

Jahrbuch der Elektrochemie. VIII. Jahrgang. Fortschritte des Jahres 1901. Begründet von Nernst und Borchers, herausgegeben von Dr. H. Danneel. Mit vielen Figuren. VIII und 725 Seiten. Preis 24 Mk. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 947.)

Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte. Im Auftrage des Deutschen Acetylenvereins herausgegeben von Dr. M. Altschul, Dr. Karl Scheel, Prof. Dr. J. H. Vogel in Berlin. Band III, Jahrgang 1901. Verlag von Marhold, Halle a. S. 1902 244 Seiten. Preis 10 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 932.)

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1903. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. Wien. 17. Jahrgang, IX und 717 Seiten mit 220 Abbildungen im Texte und 27 Kunstbeilagen. Preis 8 Mk. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 10. 40.)

Jahrbuch der Photographen und der photographischen Industrie 1903, unter Mitwirkung von Eichengrün, Englisch, Holm, Jacoby, König, Kraemer, Lüppo-Cramer, Precht, Ruhmer, Spörl, Urban, herausgegeben von G. H. Emmerich. X und 384 Seiten mit 51 Illustrationen. Preis 2 Mk. Verlag von G. Schmidt, Berlin W. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 169.)

Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1903. VII. Jahrgang. Herausgegeben von Dr. A. Neuburger, Hauptband 583 Seiten, Beilage 448 Seiten. Verlag von M. Krayn, Berlin. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 169.)

Kalender für Elektrotechniker. Herausgegeben von F. Uppenborn, 20. Jahrgang, 1903. Verlag von R. Oldenbourg. Zwei Teile: 354 Seiten mit 187 Figuren und 302 Seiten mit 130 Figuren. Preis 5 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 134.)

Elektro-Ingenieurkalender 1902. Herausgegeben von A. H. Hirsch und F. Wilking. 2. Jahrgang. Verlag von O. Coblentz, Berlin. 209 Seiten. Preis 2,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 183.)

Kalender und Wegweiser für Acetylen-Techniker und Installateure für das Jahr 1903. Herausgegeben von Desiderius Bernát (†) und Karl Scheel, Verlag von Marhold, Halle a. S. 231 Textseiten. Preis 3 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 77.)

Taschenbuch für Monteure elektrischer Beleuchtungsanlagen, unter Mitwirkung von O. Görling und Dr. Michalke bearbeitet und herausgegeben von S. Frhr. von Gaisberg. 25. umgearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag von R. Oldenbourg, München-Berlin. 209 Seiten mit 167 Figuren. Preis 2,50 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 60.)

The Mineral Industry, its Statistics, Technology and Trade in the United States and other Countries to the End of 1901. Gegründet von R. P. Rothwell, herausgegeben von Dr. J. Struthers. Band X. XIX und 982 Seiten. New York und London, Verlag des Engineering and Mining Journal. 1902. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 89.)

Mining number von Cassiers Magazine. Nr. 3 des 22. Bandes. Juli 1902. Verlag von The Louis Cassier Co., Ltd., London. 246 Seiten. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 134.)

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre mit Einschluß des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Dittenberger, Eales, Hartenheim, Maser, Perlewitz, Schüler, Sprenger, Stade und Stark, herausgegeben von Dr. Karl Strecker. XIV. Jahrgang, das Jahr 1900, IV. Heft, mit Register. Verlag von Springer, Berlin 1902, S. 861—1258. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 8. 918) und XVI. Jahrgang, das Jahr 1902, I. Heft. Verlag von Springer, Berlin 1902. 245 Seiten. 1901, IV. Heft. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 234).

Sammlung Deutscher Reichspatente. Auf Grund amtlichen Materials herausgegeben von J. P. Panaotović. Klasse I, Ia und Ib. Aufbereitung von Erzen und Brennstoffen 1877—1901. Berlin, Selbstverlag, Kommiss. Weiner-Leipzig 1902. Preis 9 Mk. (Besprochen Zeitschr. f. Elektroch. 9. 274.)

Die für dieses Jahrbuch berücksichtigten Zeitschriften.

	Band
Acetylen in Wissenschaft und Industrie	5
American chemical Journal	27. 30
American Journal of science	13. 14
Annalen der Chemie (Lieb. Ann.)	322. 323
Annalen der Physik (Drudes Ann.)	7. 8. 9
Annales de Chimie et de Physique	26. 27
Archives neerlandaise des sciences exactes et naturelles	(2) 6
Atti delle R. Acad. dei Lincei Roma	(5) 11
Beiblätter zu den Annalen der Physik	26
Berg- und Hüttenmännische Zeitung	61
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	35
Berichte der k. k. wissenschaftl. Akademie Wien	1902

	Band
Bulletin de la Société chimique de Paris	(3) 27. 28
Cassier's Magazin	21 22
Centralblatt für Akkumulatoren	3
Chemical News	85. 86
Chemiker Zeitung	26
Chemische Industrie	25
Chemisches Centralblatt	1902 I u. II
Chemische Zeitschrift	1. 2
Chimica industriale	4
Comptes rendus de l'Academie des sciences	134. 135
Eclairage électrique	30
Electrical Review	40. 41
Electrical World and Engeneer	39. 40
Electrician (Amerika)	14
Electrician (London)	48. 49. 50
Electricien	23. 24
Electrochemical Industry	1
Electrochemist and Metallurgist	2
Elektritschestwo (Rußland)	23
Elektrochemische Technik	1
Elektrochemische Zeitschrift	8. 9
Elektrotechnische Zeitschrift	1902
Elektrotechnischer Anzeiger	19
Engineering and Mining Journal	73. 74
Engineering Magazin and intern. Rev.	22—24
Feildens Magazin	6. 7
Gazetta chimica italiana	32 I u. II.
Genie civile	40. 41
Göttinger Nachrichten der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften	1902
Industrie Electrochimique	6
Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft	34
Journal für praktische Chemie	65. 66
Journal Instit. Electr. Engeneer	31
Journal of physical Chemistry	6
Journal of sciences (Silliman)	13. 14
Journal of the american Chemical Society	24
Journal of the Chemical Society	81
Journal of the Franklin Institut	153. 154
Journal of the Society of Chemical Industry	21
Liebigs Annalen, siehe Annalen der Chemie	—
Mois scientifique et industriel	4. 5
Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	50
Philosophical Magazine	3. 4
Physikalische Zeitschrift	3. 4
Proceedings of the Chemical Society (London)	18
Proceedings of the Royal Society	69. 70
Recueil des travaux chimique de Pays-Bas	21
Revue général de Chim. pure et appl.	5
Revue général des sciences pures et appl.	13
Revue technique	23
Science abstracts	5
Sitzungsberichte der k. k. preuß. Akademie d. Wissenschaft in Berlin	1902
Technol. Quaterly	15
Zeitschrift für analytische Chemie	41
„ „ angewandte Chemie	15
„ „ anorganische Chemie	30—32
„ „ Elektrochemie	8
„ „ physikalische Chemie	40—42
„ „ physikalischen und chemischen Unterricht	15
„ „ physiologische Chemie	35. 36

Autoren-Register.

(Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf Patentnachrichten, für S. 679—685 auf Bücher- und Zeitschriftenschau **ohne** besprechenden Text.)

Sach-Register.

(Die chemischen Verbindungen sind unter dem Namen des positiven Teiles zu suchen, z. B. Natriumchlorid und nicht Kochsalz oder Chlornatrium, Alkalichlorid und nicht Chloralkali.)

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.



